

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-135962

⑬ Int. Cl.⁵
C 07 D 233/64
403/12

識別記号

106

庁内整理番号

8412-4C
7451-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)6月10日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全33頁)

⑮ 発明の名称 4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物及びその合成方法

⑯ 特願 平1-339099

⑰ 出願 平1(1989)12月26日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)7月31日 ⑮ 日本 (JP) ⑯ 特願 平1-199793

⑯ 発明者 澤 夏雄 香川県仲多度郡多度津町若葉町5丁目27番地

⑯ 発明者 狩野 直喜 香川県丸亀市城東町1丁目4番8号

⑯ 発明者 増田 武 香川県丸亀市北平山町2丁目8番15号

⑯ 発明者 三浦 昌三 香川県三豊郡三野町大字吉津乙704番地

⑯ 出願人 四国化成工業株式会社 香川県丸亀市港町147番地の1

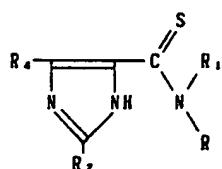
明細書

1. 発明の名称

4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物
及びその合成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

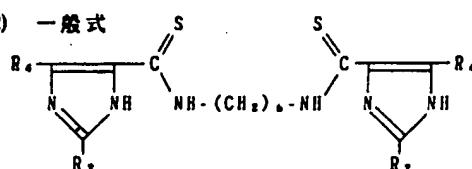


で示される4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物。

但し、R₂は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、n-ウンデシル基またはn-ヘプタデシル基、R₄は水素原子またはメチル基、R₁は水素原子、メチル基またはエチル基、R₃は水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、1,5-ペンタメチレン基、シクロヘキシル基、β, β'-オキシジエチレン基、β, β'-アミノ-ジエチレン基、β-

アミノエチル基、ベンジル基、アリル基、フェニルアミノ基、β-[イミダゾリル-(4)]-エチル基、β-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル基、カルボキシメチル基、α-カルボキシエチル基、α-カルボキシ-α-チオメチル-プロピル基、α-カルボキシ-β-メチル-プロピル基、α-カルボキシ-β-メチル-ブチル基、α-カルボキシ-α-メチル-ブチル基、ε-カルボキシ-ε-アミノベンチル基、α-カルボキシ-β-フェニルエチル基、α-カルボキシ-β-(p-ヒドロキシフェニル)-エチル基、α-カルボキシ-β-[イミダゾリル-(4)]-エチル基、α-カルボキシ-β-[インドリル-(3)]-エチル基を表わす。

(2) 一般式

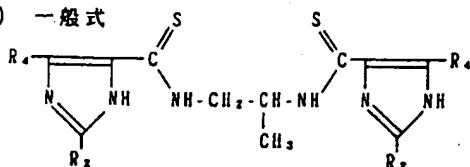


で示される4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物。

ル化合物。

但し、R₁は水素原子、メチル基またはフェニル基
、R₂は水素原子またはメチル基を表わす。

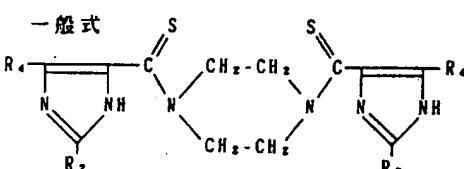
(3) 一般式



で示される4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物。

但し、R₁は水素原子、メチル基またはフェニル基
、R₂は水素原子またはメチル基を表わす。

(4) 一般式

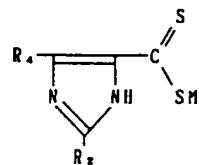


で示される4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物。

但し、R₁は水素原子、メチル基またはフェニル基

、R₂は水素原子またはメチル基を表わす。

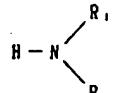
(5) 一般式



但し、R₁は水素原子、メチル基、イソプロピル基、フェニル基、n-ウンデシル基またはn-ヘプタデシル基、R₂は水素原子またはメチル基、Mは水素、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ビスマス、鉄、ニッケル、銅または銀の各原子を表わす。

で示されるイミダゾール-ジチオカルボン酸化合物と

一般式



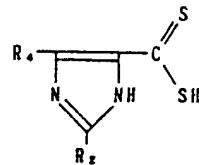
但し、R₁は水素原子、メチル基またはエチル基、R₂は水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル

基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、1,5-ベンタメチレン基、シクロヘキシル基、β、β'-オキシジエチレン基、β、β'-アミノ-β-エチレン基、β-アミノエチル基、ベンジル基、アリル基、フェニルアミノ基、β-[イミダゾリル-(4)]-エチル基、β-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル基、カルボキシメチル基、α-カルボキシエチル基、α-カルボキシ-γ-チオメチル-ブロピル基、α-カルボキシ-β-メチル-ブロピル基、α-カルボキシ-β-メチル-ブチル基、α-カルボキシ-γ-メチル-ブチル基、ε-カルボキシ-ε-アミノベンチル基、α-カルボキシ-β-フェニルエチル基、α-カルボキシ-β-(p-ヒドロキシフェニル)-エチル基、α-カルボキシ-β-[イミダゾリル-(4)]-エチル基またはα-カルボキシ-β-(インドリル-(3))-エチル基を表わす。

で示されるアミン化合物、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,2-ブロビレンジアミン及びビペラジン

からなる群から選ばれるアミン化合物のいずれかを溶剤中で加熱反応させることを特徴とする4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物の合成方法。

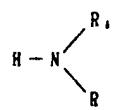
(6) 一般式



但し、R₁は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、n-ウンデシル基またはn-ヘプタデシル基を、R₂は水素原子またはメチル基を表わす。

で示されるイミダゾール-ジチオカルボン酸化合物と

一般式



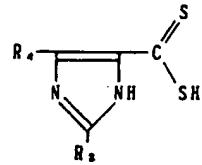
但し、R₁は水素原子、メチル基またはエチル基、R₂は水素原子、メチル基、エチル基、n-ブロピル

基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、1,5-ペンタメチレン基、シクロヘキシル基、 β 、 β' -オキシジエチレン基、 β 、 β' -アミノ-ジエチレン基、 β -アミノエチル基、ベンジル基、アリル基、フェニルアミノ基、 β -(イミダゾリル-(4))-エチル基、 β -(2-メチルイミダゾリル-(1))-エチル基、カルボキシメチル基、 α -カルボキシエチル基、 α -カルボキシ- α -メチル-ブロピル基、 α -カルボキシ- β -メチル-ブロピル基、 α -カルボキシ- β -メチル-ブチル基、 α -カルボキシ- α -メチル-ブチル基、 α -カルボキシ- β -フェニルエチル基、 α -カルボキシ- β -(1-ヒドロキシフェニル)-エチル基、 α -カルボキシ- β -(イミダゾリル-(4))-エチル基または α -カルボキシ- β -(インドリル-(3))-エチル基を表わす。

示されるアミン化合物、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,2-ブロビレンジアミン及びビペラジン

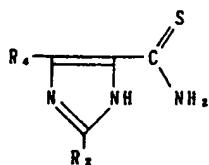
からなる群から選ばれるアミン化合物のいずれか一種及び当量以上のナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ビスマス、鉄、ニッケル、銅及び銀の水酸化物あるいは酸化物の群から選ばれる化合物の3者を、溶剤中で加熱反応させることを特徴とする4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物の合成方法。

(7) 一般式



示されるイミダゾール-ジチオカルボン酸化合物とアンモニア水溶液を加熱することを特徴とする

一般式



示される4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物の合成方法。

但し、R2はメチル基、エチル基、フェニル基、n-ウンデシル基またはn-ヘプタデシル基、R4は水素原子またはメチル基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規な4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物及びその製法に関するものである。

本発明化合物は、それ自身の生物活性が期待されるほかに、同じく生物活性が期待出来る4(5)-カルバモイル-イミダゾール化合物、4(5)-アミノメチル-イミダゾール化合物及び4(5)-シアノ-イミダゾール化合物の前駆体となるものであり、従って本発明は医薬あるいは農薬分野において有望なものである。

発明が解決しようとする課題

4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物は、生物活性が期待出来る化学構造を有しているが今日迄殆ど世に知られていない。医薬あるいは農

薬分野の研究に貢献すべく、このものを今回新しく提供することが、本発明の解決しようとする課題である。

また、同じく生物活性が期待出来る化学構造を有する4(5)-カルバモイル-イミダゾール化合物及び4(5)-アミノメチル-イミダゾール化合物もこれ迄殆ど世に知られていないので、それらによる医薬あるいは農薬分野の研究に貢献すべく、それらの前駆体となりうる4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物を今回新しく提供することも、本発明の解決しようとする課題である。

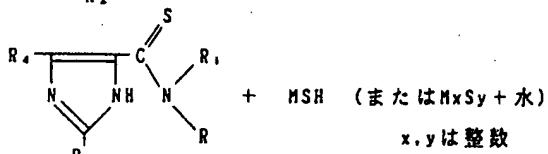
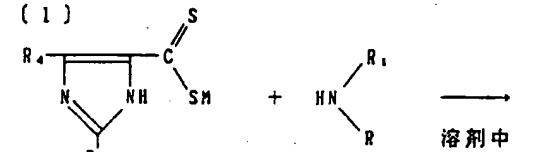
課題を解決するための手段

前述の如く、4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物はこれ迄、殆ど世に知られていない。その理由は簡単な合成方法が見つからなかったからと考えられる。本発明者等は鋭意研究の結果、イミダゾール-ジチオカルボン酸化合物(特公昭60-29707号公報参照)とアミン化合物を水または有機溶剤(アルコールあるいはジメチルスルホキシド)の存在下で加熱すること、あるいはイミダ

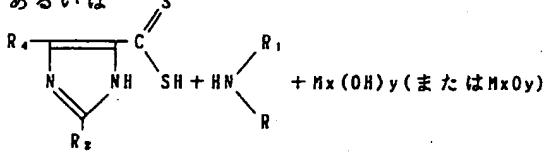
ゾール-ジチオカルボン酸化合物とアンモニア水を加熱することにより、容易に4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物を与えるを見い出し、本発明を完遂した。

イミダゾール-ジチオカルボン酸化合物とアミン化合物の反応を式で示せば次のとおりである。

(1)



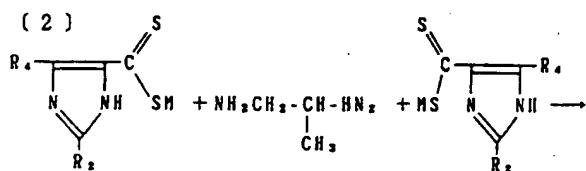
あるいは



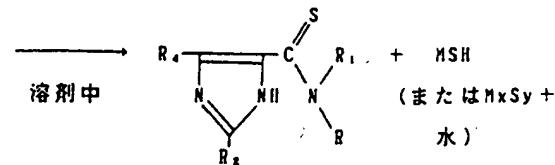
α -カルボキシ- τ -チオメチル-プロピル基、
 α -カルボキシ- β -メチル-プロピル基、 α -カルボキシ- β -メチル-ブチル基、 α -カルボキシ- τ -メチル-ブチル基、 ϵ -カルボキシ- ϵ -アミノベンチル基、 α -カルボキシ- β -フェニルエチル基、 α -カルボキシ- β -[ρ -ヒドロキシフェニル]-エチル基、 α -カルボキシ- β -[イミダゾリル-(4)]-エチル基または α -カルボキシ- β -[インドリル-(3)]-エチル基を表わす。

使用されるアミン化合物がジアミン、例えばブロビレンジアミンの場合、反応式は次示のとおりである。

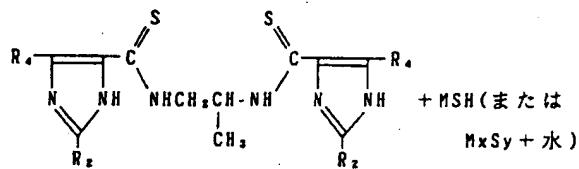
(2)



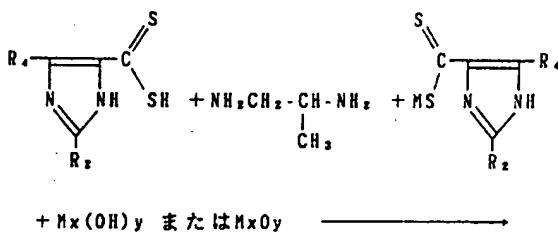
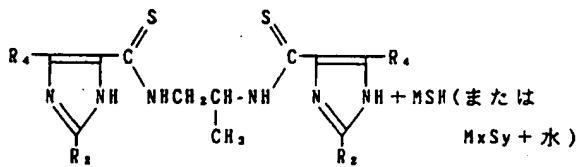
(以下余白)



但し、 R_2 は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、n-ウンデシル基またはn-ヘプタデシル基、 R_4 は水素原子またはメチル基、Mは水素、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ビスマス、鉄、ニッケル、銅または銀の各原子、Rは水素原子、メチル基またはエチル基を、 R_1 は水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、1,5-ベンタメチレン基、シクロヘキシル基、 β 、 β' -オキシジエチレン基、 β 、 β' -アミノ-ジエチレン基、 β -アミノエチル基、ベンジル基、アリル基、フェニルアミノ基、 β -[イミダゾリル-(4)]-エチル基、 β -[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル基、カルボキシメチル基、 α -カルボキシエチル基、



あるいは

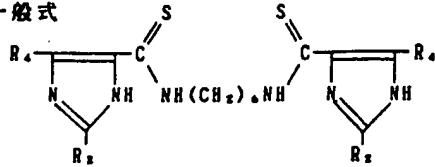
+ $Mx(OH)y$ または $MxOy$ \longrightarrow 

但し、 R_2 、 R_4 、 R_1 、R および M は前記のとおりである。

同様にイミダゾール-ジチオカルボン酸化合物と1,6-ヘキサメチレンジアミンの反応から次示

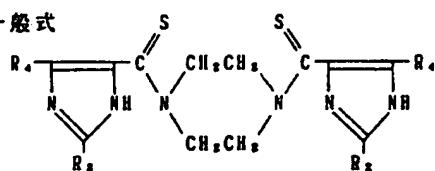
の一般式で示される目的物を与える。

一般式



またイミダゾールジチオカルボン酸化合物とビペラジンの反応からは次示の一般式で示される目的物を与える。

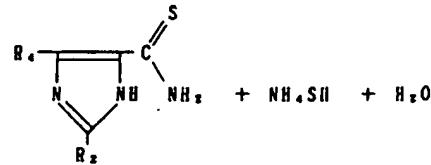
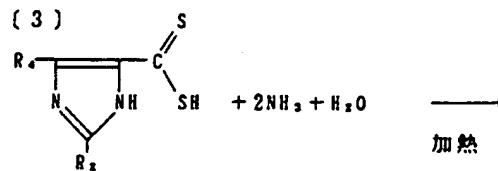
一般式



(但し、R2, R4は前記のとおりである。)

またイミダゾールジチオカルボン酸化合物とアンモニア水の反応を式で示せば次のとおりである。

(以下余白)



但し、R2はメチル基、エチル基、フェニル基、n-ウニデンシル基またはn-ヘプタデシル基、R4は水素原子またはメチル基を表わす。

本発明の実施の態様は、以下に示すとおりである。即ち反応式(1)及び(2)で示される合成方法においては、イミダゾールジチオカルボン酸化合物に対して当量または当量以上のアミン及び適当量の水(あるいはアルコールまたはジメチルスルホキシド)の三者よりなる系を、還流温度で硫化水素の発生が止む迄数時間加熱し、得られる反応混合物に活性炭を加え濾過を行い、濾液を

減圧濃縮して析出した結晶を濾取することにより粗目的物チオカルバモイル化合物が得られる。

また前記の方法の実施に当たってはイミダゾールジチオカルボン酸化合物に対して、当量または当量以上のアミン、水酸化アルカリ(あるいは水酸化アルカリ土類金属)及び適当量の水(あるいはアルコールまたはジメチルスルホキシド)の四者を還流加熱し、前記と同様の後処理を行ってもよい。この場合水酸化物の代わりに相当する酸化物を用いてもよい。水酸化物あるいは酸化物が反応系に存在する場合、発生硫化水素は水硫化物の形で補足されるので、惡臭発生を防止出来て好都合である。

チオカルボン酸アルカリ塩は金属塩と複分解反応により容易に対応するチオカルボン酸金属塩を与えるので、該金属塩を出発物質として反応を行えば金属硫化物が生成されるため同じく惡臭発生を防止出来る。水酸化アルカリ(あるいは水酸化アルカリ土類金属)の代わりに金属の水酸化物あるいは酸化物を発生硫化水素の捕集剤として

用いることも出来る。ジチオカルボン酸アルカリ塩(あるいはアルカリ土類金属塩)を出発物質として使用する場合も同じく惡臭から解放される。

本発明の実施においては、各種の金属の水酸化物あるいは酸化物を使用しうるけれども、経済的に好ましいのは中でもナトリウム、カリウム及び亜鉛の水酸化物あるいは酸化物であり、溶剤のうち経済的に有利なものは水である。

また反応式(3)で示される合成方法においては、イミダゾールジチオカルボン酸化合物1モルに対して2モル以上、好ましくは3.5~4.0モルのアンモニア及び適当量の水の三者よりなる系を密閉容器に入れ、60~120°Cの温度において1~3時間加熱し、得られた反応生成物を含む溶液を減圧濃縮し副生成物のNH4SHを除去したのち、酸性水溶液とし、これに活性炭を加えて濾過する。得られた濾液をアルカリを用いて中和し析出する結晶を濾取するか、あるいは得られた濾液をアルカリを用いて中和したのち乾固し、乾固物を抽出し再度乾固して得られる結晶を再結晶処理し

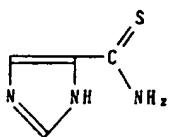
目的物を得る事ができる。

前記の方法において酸性水溶液の調製に用いることができる酸の代表的なものとしては、硫化水素より酸性度が大きい塩酸、リン酸、磷酸あるいは酢酸等である。

本発明の実施において密閉容器中の加熱反応により生じる圧力は、通常圧力計(ブルドン管式)では測定できない程度に低いものであり、またその際用いられる密閉容器としてはステンレス製のものが好適であり、他に耐圧ガラス製のものを使用することが可能である。

本発明によって得られる4(5)-チオカルバモイル化合物の性質を次示す。

4-チオカルバモイル-イミダゾール



m.p. 209~211°C

(メタノール) 分解。

弱酸性淡肌色結晶。
水及びメタノールに可溶、アセトンに難溶。

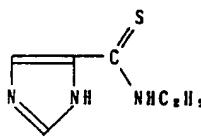
TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.65~0.75

875(25), 860(18), 790(21), 710(32),
655(40)

NMR(CD₃OD): δ 7.77, s, 1H (2位プロトン); 7.67, s, 1H (5位プロトン); 3.24, s, 3H (メチル)

Mass:m/e 141(M⁺), 112, 81, 69

4-エチル-チオカルバモイル-イミダゾール



m.p. 117~118°C (水)。

中性黃白色結晶。
水、メタノール、エタノール及びアセトンに可溶。

TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.70~0.80
KBr
ν_{cm⁻¹}: 3235(13), 3100(23), 2970(17), 2930(21),
2880(19), 2770(16), 2570(14), 1880(31),
1725(44), 1685(46), 1640(50), 1544(14),
1520(9), 1441(18), 1387(19), 1326(11),
1294(16), 1232(16), 1222(23), 1156(21),
1103(18), 1045(29), 945(10), 852(19),
840(23), 788(31), 779(32), 708(37)

NMR(CDCl₃): δ 10.16, s, 1H (イミダゾールのNH);
8.93, s, 1H (NH); 7.82, s, 1H (2位プロト

KBr
ν_{cm⁻¹}: 3340(35), 3260(35), 3155(27), 2985(36),
1613(30), 1550(47), 1500(47), 1440(50),
1408(35), 1357(41), 1225(52), 1175(53),
1132(57), 1088(41), 982(36), 921(60),
852(40), 704(60)

NMR(d₆-DMSO): δ 12.25, s, 1H (1位NH); 9.32, s, 1H
と 9.00, s, 1H (チオアミド); 7.78, s, 1H (2位プロトン); 7.74, s, 1H (5位プロトン)

Mass:m/e 127(M⁺), 94, 68, 67, 41

4-メチル-チオカルバモイル-イミダゾール

m.p. 191~194°C (水)。

中性無色結晶。
水、メタノール及びアセトンに易溶、クロロホルムに難溶。

TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.65~0.80

KBr
ν_{cm⁻¹}: 3230(11), 3100(16), 2960(21), 2560(16),
1890(28), 1550(13), 1530(9), 1440(24),
1355(19), 1325(13), 1300(15), 1235(19),
1175(23), 1105(16), 1040(18), 1015(18),

7.57, s, 1H (5位プロトン); 3.86, q (7Hz), 2H; 1.35, t (7Hz), 3H

Mass:m/e 155(M⁺), 122(M⁺-SH), 121, 120, 112, 111, 94, 85, 84, 69~67, 44, 41, 40, 28, 26

4-n-プロピル-チオカルバモイル-イミダゾール

m.p. 118~120°C (トルエン)。

弱酸性淡黄色結晶。
メタノール及びエタノールに可溶、水およびクロロホルムに不溶。

TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.67~0.74

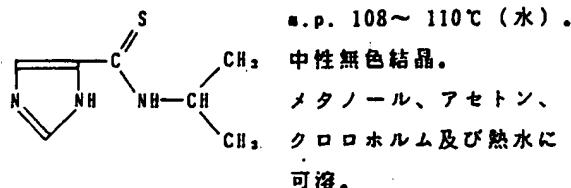
KBr
ν_{cm⁻¹}: 3220(25), 2960(28), 2870(28), 1543(27),
1520(20), 1445(31), 1388(31), 1345(29),
1325(24), 1291(27), 1230(27), 1220(33),
1170(36), 1105(24), 1060(33), 933(22),
868(33), 847(37)

NMR(CD₃OD): δ 7.77, s, 1H (2位プロトン); 7.67, s, 1H (5位プロトン); 3.73, t (7Hz), 2H (α-メチレン); 1.75, q (7Hz) と t (7Hz)

δ , 2H (β -メチレン); 1.00, t(7Hz), 3H (末端メチル)

Mass:m/e 169(M⁺), 127(チオカルバモイル-イミダゾール), 111(127-NH₂), 94,58 (プロピルアミン-H)

4-イソプロピル-チオカルバモイル-イミダゾール



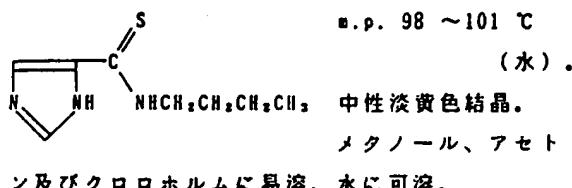
TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.72~0.77
 ν_{KBr} : 3310(27), 3130(20), 3100(21), 2975(24),
 cm^{-1} 1562(14), 1512(29), 1497(30), 1461(42),
1397(20), 1338(37), 1316(35), 1219(41),
1168(41), 1080(37), 1013(18), 900(48),
818(41), 688(50)

NMR(CDCl₃): δ 8.79, s, 1H (アミドのNH); 7.81, s, 1H (2位); 7.57, s, 1H (5位); 4.82, m

(q-q-d, 7Hz-7Hz-8Hz) (メチル); 1.35, d(7Hz), 6H (メチル)

Mass:m/e 169(M⁺), 111(M⁺-イソプロピルアミン残基), 94,58 (イソプロピルアミン残基)

4-n-ブチル-チオカルバモイル-イミダゾール



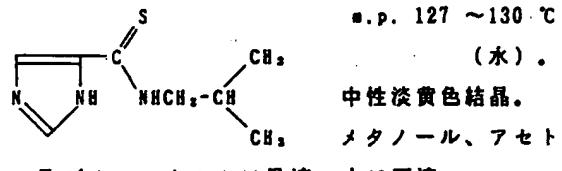
TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.70~0.80
 ν_{KBr} : 3240(9), 3105(23), 2950(11), 2930(12),
 cm^{-1} 2560(13), 1540(12), 1520(6), 1445(24),
1390(20), 1328(11), 1290(15), 1231(13),
1110(10), 930(9), 875(22), 790(34),
710(42)

NMR(CD₃OD): δ 7.78, s, 1H (2位); 7.67, s, 1H (5位); 3.78, t(7.3Hz), 2H (α -メチレン); 1.71, s, 2H (β -メチレン); 1.43, m,

2H (τ -メチレン); 0.98, t(7.3Hz), 3H (末端メチル)

Mass:m/e 183(M⁺), 150(M⁺-SH), 141(M⁺-トリメチレン), 111(M⁺-ブチルアミン残基), 94,72(ブチルアミン残基), 67(イミダゾール残基)

4-イソブチル-チオカルバモイル-イミダゾール

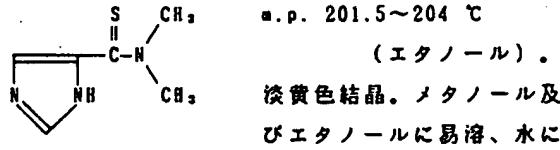


TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.75~0.85
 ν_{KBr} : 3300(12), 3150(31), 3050(29), 2960(19),
 cm^{-1} 1560(9), 1515(19), 1420(30), 1380(26),
1370(27), 1335(24), 1290(41), 1245(28),
1215(27), 1150(41), 1085(30), 1060(15),
1010(20), 890(22), 835(43), 805(41),
720(42), 665(42)

NMR(CD₃OD): δ 7.77, s, 1H (2位); 7.68, s, 1H (5位); 3.6, d(7Hz), 2H (α -メチレン); 2.20~2.05, m, 1H (β -メチレン); 1.00, d(6Hz), 6H (末端メチル)

Mass:m/e 183(M⁺), 150(M⁺-SH), 127(チオカルボニルイミダゾール), 111(M⁺-イソブチルアミン残基), 94,72(イソブチルアミン残基)

4-ジメチル-チオカルバモイル-イミダゾール

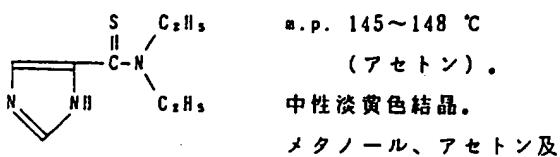


TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.40~0.56
 ν_{KBr} : 3080(11), 2955(21), 2840(15), 2650(18),
 cm^{-1} 2590(19), 1558(16), 1510(17), 1495(15),
1445(18), 1390(12), 1315(10), 1300(24),
1215(23), 1140(18), 1045(32), 1025(9),
955(21), 850(23), 815(28), 700(60)

NMR(CD₃OD): δ 7.69, s, 1H (2位); 7.46, s, 1H (5位)
: 3.54~3.46, d, 6H (メチル)

Mass:m/e 155(M⁺), 138, 111 (M⁺ - ジメチルアミン残基), 84, 44

4-ジエチル-チオカルバモイル-イミダゾール



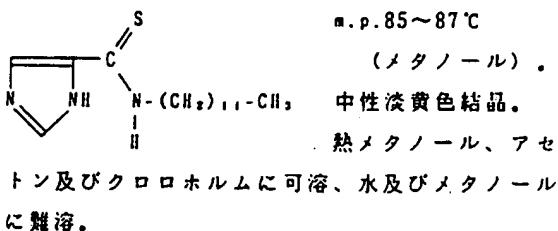
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): R_f 0.63~0.75
_{KBr}
 ν _{cm⁻¹}: 3085(21), 2980(27), 2960(26), 2850(26),
1555(38), 1500(25), 1440(27), 1420(20),
1355(38), 1342(38), 1325(27), 1265(18),
1190(30), 1140(30), 1030(26), 995(41),
850(37), 795(50)

NMR(CDCl₃): δ 7.64, s, 1H (2位); 7.43, s, 1H (5位)
: 4.10 と 3.95, 2個のd(7Hz), 4H (メチレン); 1.38, s, 6H (メチル)

Mass:m/e 183(M⁺), 154 (M⁺ - C₂H₅), 111 (M⁺ - ア

ミン残基), 94, 72 (アミン残基), 44

4-n-ドデシル-チオカルバモイル-イミダゾール



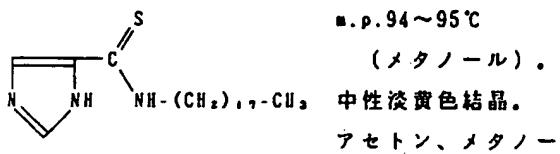
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): R_f 0.68~0.72
_{KBr}
 ν _{cm⁻¹}: 3340(27), 3210(21), 2950(22), 2920(13),
2850(16), 1560(42), 1542(38), 1522(31),
1462(37), 1390(40), 1326(37), 1295(41),
1230(41), 1175(51), 1155(52), 1115(42),
1067(51), 995(55), 970(56), 930(38),
875(50), 862(53), 839(51), 790(60),
779(59), 712(57)

NMR(CDCl₃): δ 8.93, br, s, 1H (チオアミドのNH);
7.87, s, 1H (2位); 7.58, s, 1H (5位);
3.81, t(7Hz) と d(6Hz), 2H (α -メチ

レン); 1.74, 2個のt(7Hz), 2H (β -メチレン); 1.26, s, 18H (中間メチレン); 0.88, t(7Hz), 3H (末端メチル)

Mass:m/e 295(M⁺), 184 (アミン残基), 141, 127 (チオカルバモイル-イミダゾール), 111 (M⁺ - アミン残基), 94

4-n-オクタデシル-チオカルバモイル-イミダゾール



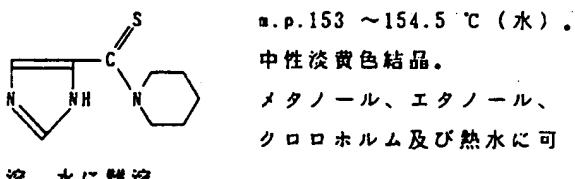
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): R_f 0.80~0.90
_{KBr}
 ν _{cm⁻¹}: 3343(26), 3100(30), 2920(12), 2850(17),
1560(28), 1510(29), 1465(41), 1400(37),
1325(52), 1260(58), 1217(59), 1090(51),
1010(58), 1000(50), 890(53), 820(65),
790(66), 715(61)

NMR(CDCl₃): δ 8.93, br, s, 1H (イミダゾールのNH

): 7.88, s, 1H (2位); 7.58, s, 1H (5位)
: 3.80, q, 2H (α -メチレン); 1.74, m, 2H (β -メチレン); 1.69, m, 2H (γ -メチレン); 1.30~1.40, m, 2H (δ -メチレン); 1.26, s, 26H (中間メチレン); 0.88, t, 3H (末端メチル)

Mass:m/e 379(M⁺), 368, 346 (M⁺ - SII), 335, 318, 306, 278, 256, 236, 194, 185, 168, 140, 111 (M⁺ - アミン残基), 99~93, 85~79, 73, 71, 69, 57, 55, 43, 41

4-(1',5'-ペントメチレン)-チオカルバモイル-イミダゾール



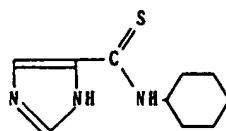
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): R_f 0.48~0.56
_{KBr}
 ν _{cm⁻¹}: 3100(23), 3080(23), 2940(16), 2850(16),
1550(33), 1490(30), 1471(14), 1441(15),

1420(16), 1320(17), 1305(25), 1240(13),
1218(19), 1112(25), 1017(12), 1003(30),
950(30), 840(29)

NMR(CD₃OD): δ 7.67, s, 1H (2位); 7.42, s, 1H (5位); 4.28, br., 2H と 3.95, br., 2H (α, α' メチレン); 1.76 と 1.66, br., 6H (中間メチレン)

Mass:m/e 195(M⁺), 149, 111(M⁺-アミン残基), 84(アミン残基), 69

4-シクロヘキシル-チオカルバモイル-イミダゾール



m.p. 183 ~ 184 °C

(メタノール)。

中性淡黄色結晶。

メタノール、エタノール及び

アセトンに可溶、水に不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.80 ~ 0.85
 ν_{KBr} : 3305(23), 2930(21), 2850(26), 1645(62),
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 1553(23), 1500(24), 1435(43), 1385(26),
1357(40), 1346(40), 1320(44), 1215(34),

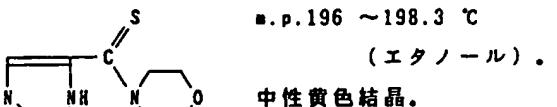
1150(45), 1095(45), 1080(40), 1013(20),

967(51), 879(32), 827(49), 804(51),
790(60), 715(54), 665(52)

NMR(CDCl₃): δ 9.82, br.s, 1H (イミダゾールのNH); 8.84, br.s, 1H (アミンのNH); 7.84, s, 1H (2位); 7.57, s, 1H (5位); 4.52, m, 1H (α-メチル); 2.15, m, 2H と 1.81, m, 1H (α'-メチル); 1.76, m, 4H と 1.67 ~ 1.18, m, 4H (夫々シクロヘキシル)

Mass:m/e 209(M⁺), 176(M⁺-HS), 128, 127(チオカルバモイルイミダゾール), 111(M⁺-アミン残基), 98(アミン残基), 94, 84, 81, 69, 67, 55, 41, 28, 26

4-(2',2"-オキシジエチレン)-チオカルバモイル-イミダゾール



m.p. 196 ~ 198.3 °C

(エタノール)。

中性黄色結晶。

メタノール、エタノール及びクロロホルムに易溶、水に可溶。

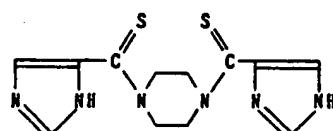
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.45 ~ 0.60
 ν_{KBr} : 3100(28), 2970(32), 2920(29), 2860(26),
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 2650(33), 2590(35), 1555(40), 1500(40),

1472(20), 1445(24), 1430(29), 1410(29),
1322(21), 1310(28), 1240(22), 1110(20),
1030(13), 960(27), 860(35), 850(37)

NMR(CDCl₃): δ 7.65, s, 2H (2と 5位); 4.35, s, 4H (1'-メチレン); 3.84, s, 4H (2'-メチレン)

Mass:m/e 197(M⁺), 164(M⁺-SH), 152, 127(チオカルバモイルイミダゾール), 111(M⁺-アミン残基), 94, 86(アミン残基)

N,N'-ビス-(イミダゾリル-4-チオカルボニル)-ヒペラジン



m.p. > 250 °C (水)。中性淡黄色結晶。

メタノール、エタノール及びアセトンに難溶、水

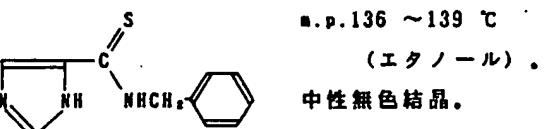
に可溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.70 ~ 0.80

ν_{KBr} : 3110(31), 2980(32), 2890(28), 2800(27),
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 2580(33), 1520(36), 1495(35), 1470(13),
1432(12), 1356(41), 1320(19), 1295(39),
1270(26), 1206(10), 1151(25), 1104(32),
1050(47), 1040(45), 1012(15), 964(32),
913(27), 845(37), 795(41), 700(50)

NMR(DMSO-d₆): δ 12.54, s, 2H (イミダゾールのNH); 7.74, s, 4H (イミダゾール環プロトン); 4.55, s と 4.40, s と 4.24, s, 8H (ビペラジン環プロトン)

4-ベンジル-チオカルバモイル-イミダゾール



m.p. 136 ~ 139 °C

(エタノール)。

中性無色結晶。

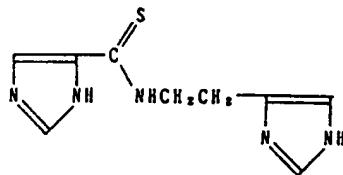
メタノール、エタノール及びクロロホルムに易溶、水に難溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.72 ~ 0.82

ν_{KBr} : 3320(32), 3280(22), 3120(25), 3055(28),
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$:

2910(33), 2830(35), 2560(45), 1600(59),
1560(15), 1505(24), 1450(38), 1420(36),
1380(27), 1330(31), 1285(39), 1215(42),
1200(50), 1090(41), 1050(34), 995(26),
940(34), 880(35), 728(37), 687(32)
NMR(CD₃OD): δ 7.82, s, 1H (2位); 7.66, s, 1H (5位)
; 7.4~7.2, m, 5H (フェニル); 5.00
, s, 2H (メチレン)
Mass:m/e 217(M⁺), 183(M⁺-SH), 141 (メチル-
チオカルバモイル-イミダゾール), 112,
91, 69

4-(イミダゾリル-4'-エチル)-チオカルバモイル-イミダゾール



■.p. 204~207 °C (水) 分解。弱塩基性無色結晶。
水及びメタノールに可溶、ジメチルスルホキシド

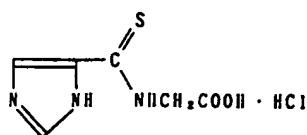
に易溶、アセトンに難溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.05~0.13
KBr
ν_{cm⁻¹}: 3310(23), 3120(30), 3095(27), 2980(33),
2940(30), 2640(31), 2580(30), 1560(11),
1515(18), 1445(28), 1430(27), 1375(31),
1332(31), 1275(32), 1225(37), 1160(37),
1095(35), 1070(30), 1000(20), 970(32),
890(36), 770(45), 720(44)

NMR(DMSO-d₆): δ 12.55, s, 1H (イミダゾールのNH)
; 9.92, s, 1H (チオアミドのNH); 7.75
, s, 2H (イミダゾールプロトン); 7.58
, s, 1H (ヒスタミンの2位); 6.88, s,
1H (ヒスタミンの5位); 3.90, m, 2H (α-メチレン); 2.87, t(6.8Hz), 2H (β-メチレン) 但しα, β位はチオカルバモイルのNHを基点とする。

Mass:m/e 221(M⁺), 187(M⁺-H₂S), 128, 111, 107,
95, 94, 67 (イミダゾール残基)

4-カルボキシメチル-チオカルバモイル-イミダゾール・塩酸塩



■.p. 219~224 °C (メタノール)。分解。
酸性淡黄色結晶。水、メタノール及びジメチルスルホキシドに易溶、アセトンに難溶。

TLC(シリカ, メタノール, I₂発色):

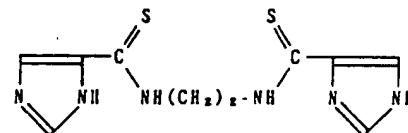
Rf 0.62~0.80
KBr
ν_{cm⁻¹}: 3420(30), 3130(15), 3060(23), 3010(19),
2940(20), 2830(19), 2620(34), 1720(11),
1615(45), 1590(47), 1540(15), 1460(32),
1410(38), 1370(43), 1330(31), 1310(35),
1260(39), 1220(23), 1158(42), 1120(25),
970(38), 898(41), 840(34), 705(40)

NMR(DMSO-d₆): δ 12.62, s, 1H (イミダゾールのNH)
; 9.89, s, 1H (チオアミドのNH); 7.79
, s, 2H (イミダゾールプロトン); 4.38
, d(5.7Hz), 2H (メチレン)

Mass:m/e 185(M⁺), 167(M⁺-18), 140(M⁺-COOH)
, 111(M⁺-グリシン残基), 68 (イミダ

ゾール)

(1',2'-エチレン)-ビス-(4-チオカルバモイル)-イミダゾール

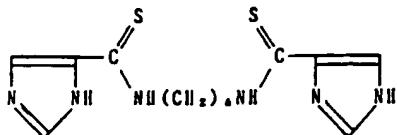


■.p. > 250 °C (メタノール)。中性無色結晶。
水及びメタノールに可溶、アセトンに難溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.59~0.68
KBr
ν_{cm⁻¹}: 3330(28), 3120(24), 3100(25), 1555(22),
1508(22), 1463(52), 1416(43), 1390(30),
1320(42), 1219(54), 1125(48), 1088(34),
1008(35), 915(65), 882(46), 777(57),
713(67), 670(73)

NMR(DMSO-d₆): δ 7.77, s, 2H; 7.76, s, 2H; 3.98, s,
4H

Mass:m/e 280(M⁺), 213, 169, 153, 136, 120, 111(M⁺-アミン残基), 107, 94, 83, 81, 69, 67,
57, 55, 43

N,N'-ビス-(イミダゾリル-4-チオカルボニル)-ヘキサメチレンジアミン

a.p. 178 ~ 179 °C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

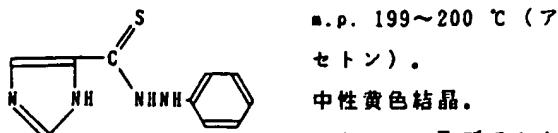
メタノール及びエタノールに可溶、水に不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.70 ~ 0.85
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3480(45), 3320(37), 3140(43), 3095(43),
 2920(44), 2860(48), 1630(56), 1560(33),
 1505(43), 1487(45), 1466(49), 1390(40),
 1365(46), 1325(47), 1210(55), 1095(47),
 990(49), 886(53), 763(59), 720(61)

NMR(CD₃OD): δ 7.76, s, 2H (2位); 7.68, s, 2H (5位); 3.78, t(7Hz), 4H (α -メチレン); 1.77, m, 4H (β -メチレン); 1.49, m, 4H (γ -メチレン)

Mass:m/e 211(M⁺), 210, 209, 176, 128, 127(チオカ

ルバモイル-イミダゾール), 111(M⁺-アミン残基), 98, 94, 84, 81, 69, 67, 55, 44, 41, 39, 28, 26

4-(フェニルアミノ)-チオカルバモイル-イミダゾール

m.p. 199 ~ 200 °C (アセトン)。

中性黄色結晶。

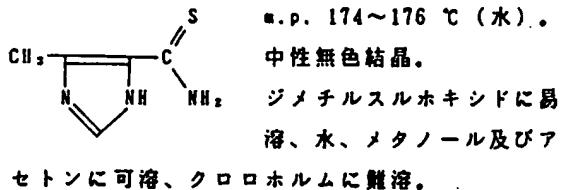
メタノール及びアセトンに可溶、水及びクロロホルムに不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.75 ~ 0.85
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3430(15), 3175(12), 3115(25), 1695(57),
 1650(60), 1596(26), 1550(25), 1520(47),
 1489(19), 1475(23), 1430(35), 1396(23),
 1360(39), 1320(34), 1300(40), 1240(42),
 1208(44), 1145(32), 1078(26), 1010(35),
 902(34), 843(44), 748(22), 707(34),
 682(30)

NMR(CD₃OD): δ 7.94, s, 1H (2位); 7.73, s, 1H (5位); 7.21, t(8Hz), 2H と 6.99, d(8Hz), 2H

と 6.85, t(8Hz), 1H (フェニル)

Mass:m/e 218(M⁺), 184, 125, 111(M⁺-アミン残基), 109, 94, 93(アニリン), 91, 77, 69 ~ 65, 57, 55, 45 ~ 39

4(5)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

a.p. 174 ~ 176 °C (水)。

中性無色結晶。

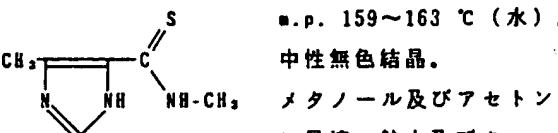
ジメチルスルホキシドに易溶、水、メタノール及びアセトンに可溶、クロロホルムに難溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.55 ~ 0.70
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3310(6), 3110(8), 2920(20), 2810(25),
 1650(13), 1580(22), 1515(13), 1440(23),
 1410(17), 1385(14), 1367(17), 1325(24),
 1250(30), 1150(40), 1105(29), 950(25),
 870(14), 805(27), 730(31), 670(25)

NMR(DMSO-d₆): δ 12.40, s, 1H (イミダゾールのNH); 9.05, s, 1H と 8.88, s, 1H (チオアミドのNH); 7.58, s, 1H (2位); 2.63, s,

3H(メチル)

Mass:m/e 141(M⁺), 124(M⁺-NH₃), 109(M⁺-S), 81(メチルイミダゾール残基)

4(5)-メチル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

m.p. 159 ~ 163 °C (水)。

中性無色結晶。

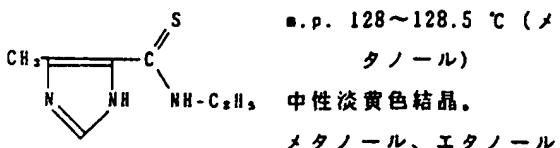
メタノール及びアセトンに易溶、熱水及びクロロ

ホルムに可溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.70 ~ 0.83
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3230(6), 3090(6), 3000(9), 2850(13),
 1715(34), 1652(35), 1585(5), 1530(8),
 1500(8), 1430(10), 1415(8), 1385(16),
 1335(9), 1235(17), 1165(22), 1145(20),
 1040(8), 960(12), 920(7), 857(25),
 825(24), 750(28), 705(21)

NMR(CD₃OD): δ 7.48, s, 1H (2位); 3.20, s, 3H(アミンのNH); 2.65, s, 3H(イミダゾールのメチル)

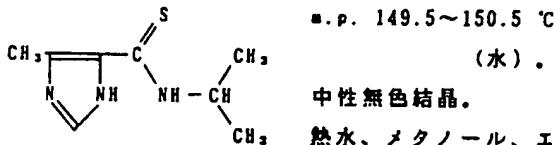
Mass:m/e 155(M⁺), 125(M⁺-メチルアミンの残

基), 122(M⁺ -SH), 81(アミン残基)4(5)-エチル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

メタノール、エタノール及びアセトンに可溶。水に難溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.70 ~ 0.80
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3300(9), 3100(14), 2970(11), 2920(13),

1660(44), 1575(10), 1510(5), 1425(14), 1380(13), 1305(12), 1265(18), 1233(16), 1155(25), 1145(19), 1105(31), 1077(33), 1040(11), 967(14), 930(16), 867(20), 824(32), 791(25), 720(42), 662(29)

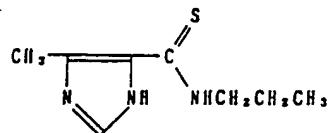
NMR(CD₃OD): δ 7.49, s, 1H (2位); 3.76, q(7Hz), 2H (α -メチレン); 2.65, s, 3H (4位メチル); 1.29, t(7Hz), 3H (末端メチル)Mass:m/e 169(M⁺), 141, 140(M⁺ -C₂H₅), 136(M⁺ -S), 135, 134(M⁺ -H₂S), 126, 125(M⁺ - α -メチレン): 2.74, s, 3H (イミダゾールのメチル); 1.75, q(7Hz)とt(7Hz), 2H (β -メチレン); 1.02, t(7Hz), 3H (末端メチル)Mass:m/e 183(M⁺), 169(M⁺ -CH₂), 141(チオカルバモイルメチルイミダゾール), 134, 125(M⁺ -アミン残基), 108, 84, 58(アミン残基)4(5)-iso-ブロビル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

热水、メタノール、エタノール、アセトン及びクロロホルムに可溶、トルエンに不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.70 ~ 0.80
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3300(28), 3100(29), 2960(27), 1578(30), 1505(16), 1420(37), 1376(25), 1365(34), 1340(36), 1310(34), 1276(41), 1233(42),

アミン残基), 108(140-S), 84 ~ 81, 67, 60

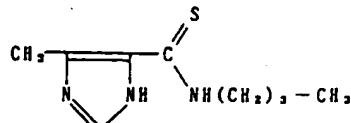
, 54 ~ 52, 45, 44, 42

4(5)-n-ブロビル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

中性無色結晶。热水、メタノール、エタノール、アセトン及びクロロホルムに可溶、トルエンに不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.69 ~ 0.78
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3140(18), 3100(16), 2960(19), 1700(56), 1571(21), 1533(13), 1500(29), 1457(39), 1423(29), 1382(33), 1332(37), 1300(40), 1240(25), 1117(47), 1060(29), 1023(45), 955(32), 920(29), 875(47)NMR(CDCl₃): δ 9.70, br.s, 1H (イミダゾールのNH); 9.13, br.s, 1H (チオアミドのNH); 7.37, s, 1H (2位), 3.8~3.7, m, 2H (

1155(36), 996(20), 939(54), 910(47), 819(48), 666(42)

NMR(CDCl₃): δ 9.46, br.s, 1H (イミダゾールのNH); 8.95, br.s, 1H (チオアミドのNH); 7.38, s, 1H (2位); 4.83, q(7Hz), q(7Hz), d(15z), 1H (メチン); 2.76, s, 3H (イミダゾールのメチル); 1.33, d(7Hz), 6H (アミンのメチル)Mass:m/e 183(M⁺), 125(M⁺ -アミン残基), 108, 58(アミン残基)4(5)-n-ブチル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

中性無色結晶。メタノール、アセトン及びクロロホルムに易溶、热水に難溶。

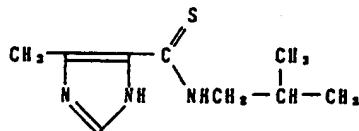
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.75 ~ 0.87

ν_{KBr} : 3090(16), 2960(19), 2920(19), 2850(24),
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 1700(46), 1575(22), 1542(17), 1505(27),
1425(29), 1395(29), 1320(34), 1320(30),
1310(30), 1215(33), 1072(35), 1025(26),
947(27), 915(32), 850(37), 775(44),
750(45), 712(53)

$\text{NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$: δ 7.49, s, 1H (2位); 3.74, t(7.4Hz),
2H (α -メチレン); 2.66, s, 3H (イミダゾールのメチル); 1.75~1.64, m, 2H (β -メチレン); 1.50~1.36, m, 2H (γ -メチレン); 0.98, t(7.3Hz), 3H (末端メチル)

Mass: m/e 197(M^+), 164 ($M^+ - \text{SH}$), 141($M^+ - \text{テトラメチレン}$), 125 ($M^+ - \text{アミン残基}$),
108.72 (アミン残基)

4(5)-イソブチル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



4(5)-ジメチル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

CH_3 ν_{KBr} : 3080(12), 2860(21), 1680(49), 1585(17),
1510(17), 1435(21), 1405(21), 1305(15),
1242(22), 1220(22), 1140(15), 1090(15),
1045(35), 995(18), 945(18), 830(37),
715(45), 675(51)

$\text{NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$: δ 7.54, s, 1H (2位); 3.51, s, 3H と
3.26, s, 3H (アミンのメチル); 2.31, s,
3H (イミダゾールのメチル)

Mass: m/e 169(M^+), 154 ($M^+ - \text{メチル}$), 125 ($M^+ - \text{アミン残基}$), 81 (メチルイミダゾール残基), 44 (アミン残基)

m.p. 154~160 °C (アセトン)。中性無色結晶。
メタノール、アセトン及びクロロホルムに易溶、
水に難溶。

TLC (シリカ、アセトン、I₂発色): R_f 0.72~0.83

ν_{KBr} : 3160(10), 3090(14), 2950(16), 2920(22),
2860(29), 1700(57), 1570(15), 1530(8),
1425(25), 1418(25), 1390(24), 1380(27),
1330(25), 1235(31), 1155(43), 1145(43),
1110(48), 1055(16), 960(30), 910(33),
880(38), 760(45), 710(56)

$\text{NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$: δ 7.49, s, 1H (2位); 3.59, d(7Hz), 2H
(α -メチレン); 2.67, s, 3H (イミダゾールのメチル); 2.17~2.01, m, 1H (β -メチル); 1.00, d(6.6Hz), 6H (末端メチル)

Mass: m/e 197(M^+), 164 ($M^+ - \text{SH}$), 125($M^+ - \text{アミン残基}$), 108.81 (メチルイミダゾール残基)

(以下余白)

4(5)-ジエチル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

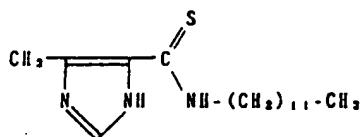
CH_3 ν_{KBr} : 3110(56), 2970(47), 2930(49), 2860(53),
1597(53), 1502(47), 1490(51), 1450(45),
1425(47), 1350(58), 1320(51), 1290(55),
1265(44), 1240(51), 1200(55), 1145(59),
1095(55), 1070(57), 955(58), 715(56),
820(61), 775(69), 715(70), 685(74)

$\text{NMR}(\text{DMSO}-d_6)$: δ 7.66, s, 1H (2位); 4.00, q, 2H (α -メチレン); 3.60, q, 2H (α -メチレン); 2.26, s, 3H (イミダゾールのメチル); 1.24, t(7Hz), 3H と 1.15, t(7Hz), 3H (夫々末端メチル)

Mass: m/e 197(M^+), 168 ($M^+ - \text{エチル}$), 125 (M^+

・アミン残基), 108.81 (メチルイミダゾール残基), 72 (アミン残基)

4(5)-n-ドデシル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 78 ~ 79 °C (アセトン)。中性無色結晶。メタノール、エタノール、アセトン及びクロロホルムに可溶、水に不溶。

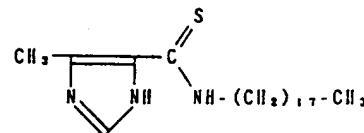
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.84 ~ 0.93
_{KBr}
 ν _{cm⁻¹}: 3365(26), 3330(27), 3105(25), 2920(15), 2850(19), 1580(33), 1520(27), 1460(37), 1427(37), 1380(35), 1321(40), 1290(41), 1278(41), 1241(43), 1180(49), 1150(46), 1115(49), 1071(48), 1063(48), 1019(50), 977(51), 947(46), 923(51), 907(47), 816(54), 772(55), 711(56), 664(57)

NMR(CDCl₃): δ 9.45, br.s, 1H (イミダゾールのNH

); 9.09, br.s, 1H (チオカルバモイルのNH); 7.38, s, 1H(2位); 3.90 ~ 3.70, m, 2H (α-メチレン); 2.76, s, 3H (イミダゾールのメチル); 1.70, 2個のt(7Hz), 2H (β-メチレン); 1.26, s, 18H (中間メチレン); 0.88, t(7Hz), 3H (末端メチル)

Mass:m/e 309(M⁺), 276(M⁺-SH), 184 (アミン残基), 155, 141 (チオカルバモイル-メチルイミダゾール), 125 (M⁺-アミン残基), 108.69

4(5)-n-オクタデシル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 89 ~ 91 °C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

メタノール、エタノール及びアセトンに可溶、水

に不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.90 ~ 0.95
_{KBr}
 ν _{cm⁻¹}: 3365(25), 3330(25), 2915(10), 2845(13), 1580(33), 1520(26), 1460(33), 1428(38), 1380(36), 1370(37), 1323(42), 1305(43), 1240(46), 1150(50), 1115(53), 1075(51), 1025(57), 950(51), 908(51), 816(63), 770(64), 712(60), 665(64)

NMR(CD₃OD): δ 7.49, s, 1H (2位); 3.73, t(7Hz), 2H (α-メチレン); 2.66, s, 3H (4位メチル); 1.70, m, 2H (β-メチレン); 1.37, m, 2H (γ-メチレン); 1.28, m, 30H (中間メチレン); 0.89, t, 3H (末端メチル)

Mass:m/e 394(M⁺+1), 393(M⁺), 368, 360(M⁺-SH), 268, 232, 169, 155, 141, 126, 125(M⁺-アミン残基), 108, 98 ~ 91, 71, 69, 57, 55, 43, 41, 29 ~ 26

(以下余白)

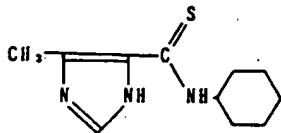
4(5)-(1',5'-ペントメチレン)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

m.p. 100 ~ 102 °C (水)。
 中性淡黄色結晶。
 热水、メタノール及びエタノールに可溶、クロロホルムに不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.40 ~ 0.50
_{KBr}
 ν _{cm⁻¹}: 3370(12), 3100(18), 3060(17), 2980(14), 2940(7), 2850(13), 1585(32), 1507(10), 1485(10), 1448(7), 1310(13), 1240(6), 1127(23), 1110(21), 1003(15), 940(18), 890(15), 838(30), 715(46)

NMR(CD₃OD): δ 7.53, s, 1H (2位); 4.28, br.s, 2H と 3.64, br.s, 2H (夫々 α-メチレン); 2.29, s, 3H (イミダゾールのメチル); 1.75 と 1.60, m, 6H (β-と γ-メチレン)

Mass:m/e 209(M⁺), 125(M⁺-アミン残基), 108, 84(アミン残基)

4(5)-シクロヘキシリーチオカルバモイル-5(4)メチルイミダゾール

m.p. 169~170 °C

(メタノール)。

中性淡黄色結晶。

メタノール、エタノ

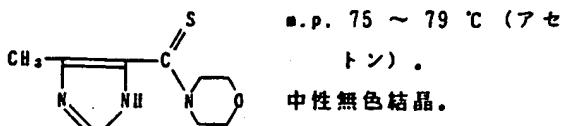
ール及びアセトンに易溶、水に不溶。

TLC(シリカ、アセトン、I₂発色):Rf 0.80~0.90
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3350(30), 3120(34), 3070(35), 2990(42),
 2930(19), 2850(26), 1650(74), 1578(23),
 1506(11), 1425(38), 1377(24), 1332(31),
 1255(46), 1234(41), 1150(35), 1110(57),
 1090(50), 988(21), 952(56), 918(46),
 883(42), 818(61), 668(56)

NMR(CD₃OD): δ 7.49, s, 1H (2位); 4.49, m, 1H (メチル); 2.66, s, 3H (イミダゾールのメチル); 2.07, d, 2H と 1.77, d と 1.70, d, 計2H と 1.50~1.25, m, 6H (シクロヘキシリル)

Mass:m/e 224(M⁺+1), 223(M⁺), 190(M⁺-SH),142, 141(チオカルバモイル-メチルイミダゾール), 126, 125(M⁺-アミン残基),

108(141-SH), 98(アミン残基), 84~81, 69, 67, 55~53, 43~41, 39, 29, 28, 26

4(5)-(2',2'-オキシジエチレン)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

m.p. 75~79 °C (アセ

トン)。

中性無色結晶。

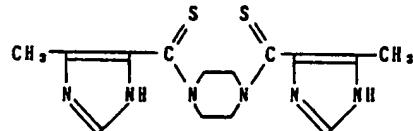
水及びメタノールに易溶、アセトン及びクロロホルムに可溶。

TLC(シリカ、アセトン、I₂発色):Rf 0.30~0.50
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3410(21), 3170(31), 3100(25), 3060(27),
 2970(19), 2920(22), 2850(18), 2620(41),
 1585(36), 1505(23), 1475(16), 1455(28),
 1435(15), 1390(40), 1310(21), 1300(26),
 1260(21), 1230(11), 1110(12), 1025(16),
 942(22), 865(30), 835(36), 715(58),
 675(63)

NMR(D₂O): δ 7.63, s, 1H (2位); 4.36, s, 2H と 3.92

, s, 2H (夫々 N 脊接メチレン); 3.79, s, 2H と 3.75, s, 2H (夫々 O 脊接メチレン); 2.70, s, 3H (イミダゾールのメチル)

Mass:m/e 211(M⁺), 168(M⁺-SH), 125(M⁺-モルホリン残基), 86(モルホリン残基), 81(メチルイミダゾール残基)

N,N'-ビス-(4(5)-メチルイミダゾリル-5(4)-チオカルボニル)-ビペラジン

m.p. > 250 °C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

水に不溶、メタノールに難溶。

TLC(シリカ、アセトン、I₂発色):Rf 0.00~0.20
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3100(33), 2970(31), 2920(30), 2660(36),
 1584(41), 1495(34), 1463(28), 1425(20),
 1410(22), 1385(34), 1355(43), 1310(28),
 1267(29), 1240(40), 1215(11), 1160(37),

1110(46), 1060(50), 1040(44), 1025(40), 998(29), 953(41), 923(42), 835(49), 717(48), 685(67)

NMR(DMSO-d₆): δ 12.28, s, 2H (イミダゾールのNH); 7.57, s, 2H (2位); 4.37, s と 4.17, s と 3.99, s, 計8H (ビペラジン); 2.37, s, 6H (メチル)

Mass:m/e 334(M⁺), 213, 209, 169, 168, 167(M⁺/2), 166, 134(M⁺/2-SH), 125(M⁺-ビペラジン残基), 108, 98, 97, 95, 85~81, 71~67, 57~54, 44~41, 29, 28, 26

N,N'-ビス-(4(5)-メチルイミダゾリル-5(4)-チオカルボニル)-1,2-ブロパンジアミン

m.p. 115~117 °C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

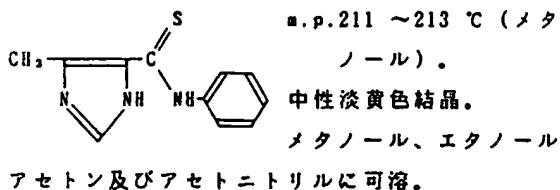
メタノール及びエタノールに可溶、水に不溶。

-679-

TLC(シリカ, アセトン, I_2 発色): R_f 0.40 ~ 0.60
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3170(19), 3000(28), 2920(30), 2860(35),
1630(17), 1593(17), 1515(8), 1430(25),
1380(27), 1310(31), 1290(35), 1240(36),
1203(39), 1155(37), 1135(42), 1092(48),
1055(42), 965(46), 943(45), 910(41),
865(52), 825(41)

NMR(CD_3OD): δ 7.52, s, 1H (2位); 7.45, s, 1H (2位); 4.48, 6重称, 1H (アミンのメチン); 4.01, 2個のd, 1H と 3.86, 2個のd, 1H (メチレン); 2.62, s, 3H と 2.46, s, 3H (イミダゾールのメチル); 1.31, d, 3H (ジアミンのメチル)

4(5)-フェニルチオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 133 ~ 136 °C (水 + メタノール)。

中性無色結晶。

メタノール及びアセトンに易溶、クロロホルムに可溶、水に難溶。

TLC(シリカ, アセトン, I_2 発色): R_f 0.75 ~ 0.85
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3150(13), 2980(17), 2910(21), 1660(49),
1600(46), 1570(18), 1525(10), 1500(17),
1490(17), 1445(26), 1420(21), 1375(22),
1330(25), 1310(25), 1230(29), 1150(42),
1115(35), 1085(24), 1025(42), 950(13),
915(23), 825(35), 715(30), 685(28)

NMR(CD_3OD): δ 7.46, s, 1H (2位); 7.40 ~ 7.20, m, 5H (フェニル); 4.90, d(12Hz), 2H (メチレン); 2.63, d(11Hz), 3H (イミダゾールのメチル)

Mass:m/e 231(M⁺), 197(M⁺-H₂S), 125(M⁺-アミン残基), 106(アミン残基), 91(ベンジル)

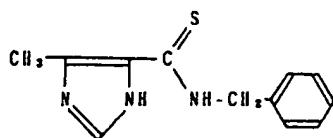
(以下余白)

TLC(シリカ, アセトン, I_2 発色): R_f 0.64 ~ 0.75
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3240(3), 3140(10), 2970(16), 1673(39),
1587(20), 1569(8), 1511(1), 1447(14),
1412(7), 1382(12), 1362(12), 1300(11),
1240(21), 1228(16), 1163(37), 1153(33),
1140(25), 1103(12), 1068(33), 1023(29),
1006(8), 963(38), 927(7), 909(24),
833(35), 821(37), 810(43), 770(27)

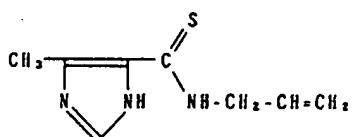
NMR(DMSO-d_6): δ 12.57, s, 1H (1位); 11.26, s, 1H (カルバモイル); 7.90 ~ 7.20, m, 5H (フェニル); 7.69, s, 1H (2位); 2.66, s, 3H (メチル)

Mass:m/e 217(M⁺), 184(M⁺-SH), 125(M⁺-アミン残基), 108, 93(アニリン), 77

4(5)-ベンジルチオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



4(5)-アリルチオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 101 ~ 102 °C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

メタノール、エタノール及びアセトンに易溶、熱水に難溶。

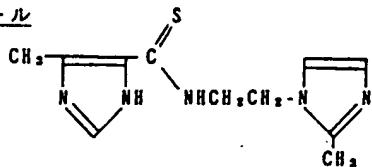
TLC(シリカ, アセトン, I_2 発色): R_f 0.60 ~ 0.70
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3160(20), 2980(30), 2910(36), 1638(66),
1570(32), 1525(14), 1500(30), 1420(34),
1370(35), 1310(29), 1250(53), 1235(52),
1148(59), 1107(53), 1068(40), 980(62),
940(41), 915(28), 820(61), 770(62),
710(63)

NMR(CD_3OD): δ 7.49, s, 1H (2位); 5.91 ~ 6.06, m, 1H (メチン); 5.28, d(1.5Hz), d(7Hz), 1H と 5.17, d(1.5Hz), d(7Hz), 1H (末端ヒ

ニル): 4.39, d(5Hz), 2H (α -メチレン): 2.66, s, 3H (メチル)

Mass: m/e 181(M⁺), 166(M⁺-メチル), 148(M⁺-SH), 146, 125(M⁺-アミン残基), 108, 84, 81, 69, 67, 54, 45, 42, 41, 39, 28, 26

4(5)-[β -(2-メチルイミダゾリル-1)-エチル]-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 257°C (メタノール)。中性淡黄色結晶。水及びアセトンに不溶、メタノール及びエタノールに難溶。

TLC(シリカ, メタノール, I₂発色):

Rf 0.50~0.60

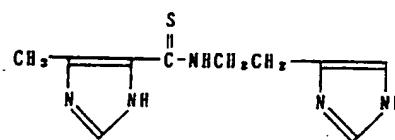
$\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3360(43), 3335(36), 3060(49), 2920(40), 2780(40), 2730(40), 2660(38), 2600(38), 2560(39), 1590(48), 1510(18), 1495(22),

1465(42), 1440(41), 1373(42), 1363(42), 1280(36), 1230(51), 1165(53), 1140(57), 1120(59), 1090(41), 1030(51), 980(53), 955(51), 925(51), 910(29), 850(60), 835(65), 735(58), 725(60)

NMR(CD₃OD): δ 7.46, s, 1H (2位); 7.01, s, 1H と 6.80, s, 1H (4と5位); 4.28, t(6.5Hz), 2H と 4.08, t(6.5Hz), 2H (エチレン); 2.65, s, 3H (4位メチル); 2.35, s, 3H (2位メチル)

Mass: m/e 249(M⁺), 216(M⁺-SH), 168, 167(M⁺-メチルイミダゾール), 165, 134(167-SH), 125(M⁺-アミン残基), 109, 108, 83, 81, 54, 42~39, 28, 26

4(5)-[β -(イミダゾリル-4)-エチル]-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 190~195°C (水)。塩基性黄色結晶。水、アセトン及びクロロホルムに可溶、メタノールに易溶。

TLC(シリカ, メタノール, I₂発色):

Rf 0.60~0.80

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3370(23), 3110(17), 2980(20), 2890(18), 2680(23), 2610(23), 1586(18), 1517(8), 1450(19), 1382(23), 1332(29), 1310(21), 1250(25), 1190(33), 1075(23), 1010(36), 975(26), 960(27), 927(28), 915(28), 826(31), 777(36), 725(48), 675(54)

NMR(CD₃OD): δ 7.60, d(1.1Hz), 1H (ヒスタミンの2位); 7.46, s, 1H (メチルイミダゾールの2位); 6.90, d(1.1Hz), 1H (ヒスタミンの4位); 4.00, t(7.2Hz), 2H (α -メチレン); 3.00, t(7.2Hz), 2H (β -メチレン); 2.64, s, 3H (メチルイミダゾールのメチル) 但し、 α 、 β 位はチオカルバモイルのNHを基点とする。

Mass: m/e 235(M⁺), 201(M⁺-H₂S), 125(M⁺-ヒ

スタミン残基), 95 (ヒスタミン残基), 81 (メチルイミダゾール残基)

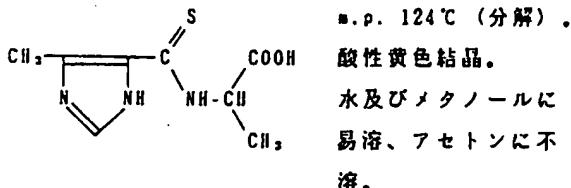
4(5)-カルボキシメチル-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3280(13), 3120(28), 2960(35), 2840(32), 2760(32), 2640(33), 1600(17), 1500(8), 1410(12), 1260(17), 1220(21), 1125(20), 1075(30), 990(41), 915(58), 855(28), 820(28), 720(26), 655(18)

NMR(CD₃OD): δ 7.55, s, 1H (2位); 4.47, s, 2H (メチレン); 2.66, s, 3H (メチル)

Mass: m/e 199(M⁺), 181(M⁺-H₂O), 166(M⁺-SH), 125(M⁺-アミン残基), 81 (メチルイ

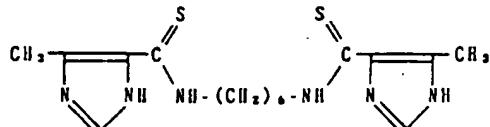
ミダゾール残基)

4(5)-(α-カルボキシエチル)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾールTLC(シリカ、メタノール、I₂発色):

KBr : 3340(20), 2990(26), 2930(29), 1580(13),
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 1510(14), 1450(20), 1415(18), 1365(21),
 1315(28), 1245(37), 1160(37), 1110(42),
 1070(42), 1040(47), 980(38), 935(46),
 910(38), 855(40), 770(40)

NMR(CD₃OD) : δ 7.50, s, 1H (2位); 4.98, q, 1H (α-メチン); 2.66, s, 3H (2位メチル); 1.55, d(7.3Hz), 3H (末端メチル)

Mass:m/e 213(M⁺), 195(M⁺-H₂O), 167(M⁺-COO⁻), 125(M⁺-アミン残基)

N,N'-ビス-[4(5)-メチルイミダゾリル-5(4)-チオカルボニル]-ヘキサメチレンジアミン

m.p. 184~186°C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

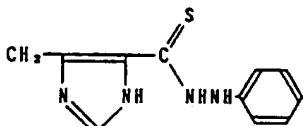
メタノールに可溶、水に不溶。

TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.80~0.90
 KBr : 3305(15), 3090(19), 2930(14), 2860(17),
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 1660(48), 1584(13), 1516(8), 1433(20),
 1385(22), 1368(28), 1335(27), 1310(22),
 1300(22), 1385(26), 1240(25), 1220(25),
 1168(36), 1115(41), 1070(16), 975(29),
 960(28), 920(26), 825(46), 780(46),
 720(51)

NMR(CD₃OD) : δ 7.49, s, 2H (2位); 3.75, t(7Hz), 4H (α-メチレン); 2.65, s, 6H (メチル); 1.75, m, 4H (β-メチレン); 1.48, m,

4II(τ-メチレン)

Mass:m/e M⁺ 出現せず, 279, 262, 209, 186, 125(M⁺-ジアミン残基), 108, 84, 82, 71, 69, 58~55, 45~39, 28

4(5)-フェニルアミノ-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

m.p. 176~177°C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

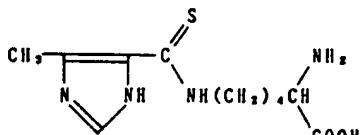
メタノール、エタノール及びアセトンに可溶、水に不溶。

TLC(シリカ、アセトン、I₂発色): Rf 0.70~0.80
 KBr : 3380(4), 3210(4), 3130(13), 1948(41),
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 1860(46), 1700(58), 1595(12), 1572(11),
 1520(27), 1490(5), 1464(11), 1428(5),
 1411(8), 1385(16), 1365(22), 1330(22),
 1286(24), 1226(13), 1170(31), 1130(17),

1090(11), 1073(20), 1020(40), 980(19),
 918(12), 887(31), 849(24), 832(44),
 755(14), 725(19), 685(15), 660(36),

NMR(CD₃OD) : δ 7.87, s, 1H (2位); 7.20, t(8Hz), 2H (フェニル); 6.98, d(8Hz), 2H (フェニル); 6.81, t(8Hz), 1H; 2.66, s, 3H (メチル)

Mass:m/e 232(M⁺), 198(M⁺-H₂S), 125(M⁺-フェニルヒドラジン残基); 123, 108(フェニルヒドラジン), 93(アニリン), 92, 91, 85~81, 77, 71~65, 57, 55, 43~41, 39, 29, 28, 27

4(5)-(ε-カルボキシ-ε-アミノ-ベンチル)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール

m.p. 238~240°C (メタノール)。

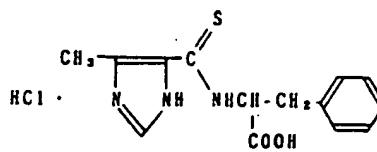
弱塩基性淡黄色結晶。

水及びメタノールに可溶、エタノール及びアセトンに難溶。ニンヒドリン呈色陽性。

TLC(シリカ、メタノール、I₂発色):

R_f 0.36~0.51
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3310(41), 2930(31), 2860(33), 1610(33),
 1580(24), 1510(24), 1442(44), 1400(33),
 1350(35), 1320(38), 1300(43), 1284(46),
 1261(49), 1240(49), 1181(55), 1146(50),
 1110(50), 1063(54), 1028(52), 981(58),
 942(56), 906(47), 860(56), 800(60),
 723(58), 695(57)
 NMR(D₂O): δ 7.61, s, 1H (2位); 3.80~3.60, m, 3H (α -および ϵ -メチレン); 2.00~1.80, m, 2H (δ -メチレン); 1.80~1.70, m, 2H (β -メチレン); 1.51, m, 2H (τ -メチレン)
 Mass:m/e 270(M⁺), 209(M⁺-COOH-NH₂), 196(209-CH), 162, 143, 125(M⁺-アミン残基), 108, 84, 56, 41, 28

4(5)-(α-ベンジル-α-カルボキシメチル)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール
 ·塩酸塩



m.p. 131~135 °C (水)。酸性黄色結晶。

水及びメタノールに易溶、アセトンに難溶。

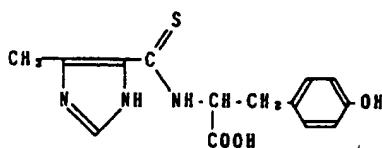
TLC(シリカ、メタノール、I₂発色):

R_f 0.65~0.76
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3460(32), 3180(11), 3130(11), 3020(11),
 2890(13), 1710(11), 1620(27), 1535(20),
 1520(20), 1480(33), 1445(34), 1382(16),
 1300(29), 1210(18), 1190(21), 1130(39),
 1100(28), 960(41), 925(40), 907(43),
 860(27), 732(29), 687(21)
 NMR(CD₃OD): δ 8.78, s, 1H (2位); 7.29, m, 5H (フェニル); 5.40, q, 1H (フェニルアラニンのメチル); 3.50, 2個のd, 1H, と 3.20, 2個

のd, 1H (メチレン); 2.17, s, 3H, (メチル)

Mass:m/e 289(M⁺), 271(M⁺-H₂O), 180(271-ベンジル), 125(M⁺-アミン残基), 91(ベンジル)

4(5)-(α-(p-ヒドロキシ)-ベンジル-α-カルボキシメチル)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 162~164 °C (水+メタノール) 分解。

酸性黄色結晶。

ジメチルスルホキシドに易溶、メタノールに可溶、水に難溶。

TLC(シリカ、メタノール、I₂発色):

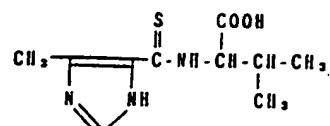
R_f 0.65~0.85
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3200(11), 3010(13), 2920(15), 2820(17),
 2700(18), 1610(11), 1530(9), 1510(8),

1460(13), 1365(7), 1310(11), 1250(8),
 1190(15), 1170(18), 1090(20), 980(26),
 965(22), 860(20), 805(14), 740(17),
 715(21), 650(22)

NMR(DMSO-d₆): δ 12.4, s, 1H (イミダゾールのNH);
 9.40, d(8Hz), 1H (チオカルバモイルのNH); 9.20, s, 1H (フェノールのOH);
 7.58, s, 1H (2位); 6.90, d, 2H と 6.50, d, 2H (フェニルプロトン); 5.20, q, 1H, (チロシンのメチル); 3.10, m, 2H (メチレン); 2.61, s, 3H (メチル)

Mass:m/e 305(M⁺), 287(M⁺-H₂O), 181(チロシン), 125(M⁺-アミン残基), 107(ヒドロキシベンジル)

4(5)-(α-カルボキシ-β-メチル-プロピル)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



弱酸性淡黄色鉛状。

水、メタノール、エタノール及びアセトンに可溶、クロロホルムに不溶。

(蒸留塩: m.p. 199~201 °C (メタノール))。

TLC(シリカ、エタノール、I₂発色):

R_f 0.44~0.62

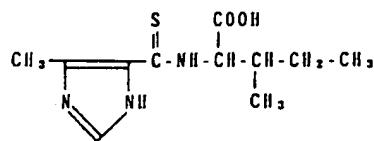
ν_{KBr} (cm⁻¹): 2960(60), 1708(66), 1576(58), 1510(55), 1390(58), 1310(64), 1240(69), 1176(69), 1150(69), 1108(71), 1080(72), 1050(72), 973(71), 920(71), 897(72), 833(74), 765(75)

NMR(CD₃OD): δ 7.49, s, 1H(2位); 5.09, d(5Hz), 1H(α-メチン); 2.67, s, 3H(4位メチル); 2.50~2.30, m, 1H(β-メチン); 1.08, d(7Hz), 3H と 1.03, d(7Hz), 3H(末端メチル)

Mass:m/e 241(M⁺), 162, 141(チオカルバモイルメチルイミダゾール), 125(M⁺-アミン残基), 108, 55, 42

4(5)-(α-カルボキシ-β-メチル-ブチル)

-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 186~188 °C (エタノール) 分解。

酸性無色結晶。

热水に可溶、メタノール及びアセトンに易溶、クロロホルムに難溶。

TLC(シリカ、メタノール、I₂発色):

R_f 0.60~0.80

ν_{KBr} (cm⁻¹): 3410(41), 3220(42), 2960(39), 2920(45), 2870(48), 1700(40), 1575(39), 1510(28), 1490(28), 1435(34), 1385(42), 1350(38), 1330(31), 1245(35), 1220(39), 1155(38), 1105(37), 1050(50), 975(48), 925(50), 830(60), 775(58)

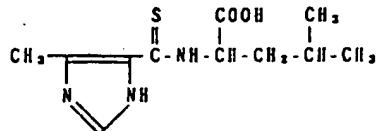
NMR(CD₃OD): δ 7.52, s, 1H(2位); 5.22~5.36, m, 1H(α-メチン); 2.65, d(0.9Hz), 3H(4位

メチル); 2.14, m, 1H(β-メチン); 1.69~1.13, m, 2H(γ-メチレン); 1.08~0.92, m, 6H(末端メチル)

Mass:m/e 255(M⁺), 222(M⁺-SH), 199(M⁺-イソブチル), 125(M⁺-アミン残基)

4(5)-(α-カルボキシ-γ-メチル-ブチル)

-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 194~197 °C (エタノール) 分解。

酸性無色結晶。

メタノールに易溶、エタノール及びアセトンに可溶、水に難溶。

TLC(シリカ、メタノール、I₂発色):

R_f 0.65~0.75

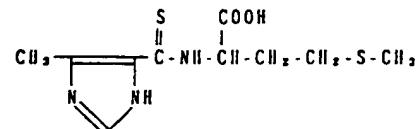
ν_{KBr} (cm⁻¹): 3410(32), 3240(33), 3160(37), 2960(24), 2930(34), 2870(37), 1700(31), 1585(28), 1510(19), 1440(29), 1390(31), 1355(22),

1335(20), 1270(29), 1245(25), 1170(27), 1110(28), 1080(33), 1030(38), 980(36), 840(40), 705(40)

NMR(CD₃OD): δ 7.56, s, 1H(2位); 5.29~5.24, m, 1H(α-メチン); 2.66, s, 3H(5位メチル); 1.95~1.71, m, 3H(β-メチレンとγ-メチン); 1.01~0.95, m, 6H(末端メチル)

Mass:m/e 255(M⁺), 222(M⁺-SH), 199(M⁺-イソブチル残基), 125(M⁺-アミン残基)

4(5)-(α-カルボキシ-γ-チオメチル-ブチル)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



弱酸性鉛状固体(潮解性)。

水、メタノール、エタノール及びアセトンに可溶、クロロホルムに難溶。

[硫酸塩: m.p. 163~165 °C (メタノール)]。

TLC(シリカ, メタノール, I₂発色):

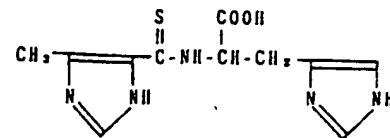
液膜

ν _{cm⁻¹}: 3400(28), 2990(39), 2910(42), 1580(31), 1510(34), 1435(40), 1390(35), 1310(42), 1242(52), 1170(56), 1095(54), 1030(62), 970(54), 920(52), 865(54)

NMR(CD₃OD): δ 7.48, s, 1H(2位); 5.02, t(6Hz), 1H(α -メチン); 2.66, s, 3H(4位メチル); 2.60~2.50, m, 2H(τ -メチレン); 2.50~2.10, m, 2H(β -メチレン); 2.06, s, 3H(チオメチル)

Mass: m/e M⁺ (出現せず), 255 (M⁺-H₂O), 194 (M⁺-S-SCH₃), 181 (M⁺-COOH-SCH₃), 125 (M⁺-アミン残基), 109, 97, 81, 69, 61, 57, 47

4(5)-(α-カルボキシ-β-イミダゾリル-(4)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



塩基性黄色結晶(潮解性)。

水、メタノール及びエタノールに可溶、アセトンに不溶。

[硫酸塩: m.p. > 250 °C (メタノール)]。

TLC(シリカ, メタノール, I₂発色):

Rf 0.50~0.57

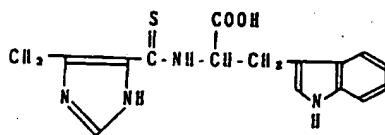
ν _{cm⁻¹}: 3330(37), 1590(31), 1510(34), 1426(43), 1390(37), 1315(46), 1188(58), 1100(54), 985(59), 967(58), 933(57), 900(55), 820(55)

NMR(D₂O): δ 8.58, s, 1H(2位); 7.99, s, 1H(2位); 7.28, s, 1H(4位); 5.30~5.20, m, 1H(α -メチン); 3.60~3.30, m, 2H(β -メチレン); 2.51, s, 3H(4位メチル)

Mass: m/e M⁺ (出現せず), 261 (M⁺-H₂O), 259, 229 (261-S), 199 (M⁺-イミダゾール),

181, 165, 125 (M⁺-アミン残基), 109, 107, 82, 81, 44, 34

4(5)-(α-カルボキシ-β-インドーリル(3)-メチル)-チオカルバモイル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 160 °C (メタノール) 分解。

酸性淡黄色結晶。

メタノール及びエタノールに可溶、アセトン及びジメチルスルホキシドに易溶、水に不溶。

TLC(シリカ, メタノール, I₂発色):

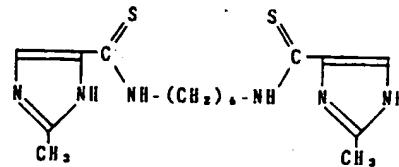
Rf 0.65~0.77

ν _{cm⁻¹}: 3340(21), 3140(24), 2920(26), 1710(35), 1590(18), 1505(16), 1455(23), 1435(23), 1385(19), 1350(22), 1340(21), 1280(26), 1230(27), 1145(31), 1095(30), 1010(37), 900(34), 855(38), 735(25)

NMR(CD₃OD): δ 7.47, d(1.7Hz), 1H(2位); 7.55~6.88, m, 5H(インドール); 5.47, t(5.6Hz), 1H(α -メチン); 3.99~3.61, m, 2H(メチレン); 2.60, d(0.5Hz), 3H(メチル)

Mass: m/e M⁺ (出現せず), 308 (M⁺-H₂O+2H), 246 (M⁺-メチルイミダゾール残基), 125 (M⁺-アミン残基), 117 (インドール)

N,N'-ビス-(2-メチルイミダゾリル-4)-チオカルボニル-ヘキサメチレンジアミン



m.p. 219~220 °C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

メタノール、エタノール及びアセトンに可溶、水に不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.70~0.80

ν _{cm⁻¹}: 3395(36), 3140(35), 3060(36), 2930(32),

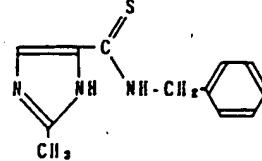
ルムに可溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : R_f 0.50~0.60
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3150(44), 3040(39), 2925(26), 2890(31),
 2845(34), 2760(42), 2660(49), 1570(51),
 1530(35), 1465(27), 1450(35), 1440(27),
 1422(35), 1390(51), 1321(36), 1270(56),
 1257(37), 1220(27), 1213(20), 1153(67),
 1126(29), 1107(40), 1061(59), 1035(55),
 1017(36), 995(30), 940(49), 884(62),
 841(50), 795(57), 785(45), 681(68),
 650(61)

NMR(CD₃OD) : δ 7.23, s, 1H (5位); 4.23, br, m, 2H と
 3.98, br, m, 2H (1' と 5' のメチレン); 2.36
 , s, 3H (メチル); 1.75, br, m, 6H ((中間メチ
 レン)

Mass: m/e 209 (M⁺), 125 (M⁺ - アミン残基), 84
 (ビペリジン-8)

4-ベンジルチオカルバモイル-2-メチルイミダゾール



m.p. 104~107 °C (エタノール)。

中性無色結晶。

メタノール、エタノール
 、アセトン及びクロロホ

ルムに易溶、水に不溶。

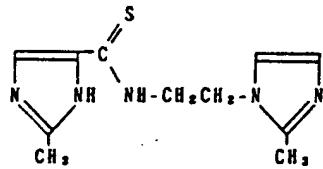
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : R_f 0.65~0.80
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3380(20), 3250(21), 3160(23), 3040(19),
 2900(20), 2800(24), 2660(30), 1602(50),
 1570(20), 1545(9), 1510(15), 1455(29),
 1385(18), 1330(21), 1230(38), 1115(26),
 1092(20), 1067(19), 1025(32), 950(35),
 890(24), 735(32), 692(19)

NMR(CD₃OD) : δ 7.67, s, 1H (5位); 7.40~7.22, m,
 5H (フェニル); 4.98, s, 2H (メチレン);
 2.34, s, 3H (メチル)

Mass: m/e 231 (M⁺), 197 (M⁺ - H₂S), 126 (M⁺ -
 アミン残基), 106 (ベンジルアミン残基),
 91

(以下余白)

4-(β-(2-メチルイミダゾリル-1)-エチル)-チオカルバモイル-2-メチルイミダゾール



m.p. 206~207 °C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

メタノール及びエタノールに可溶、水及びアセトンに不溶。

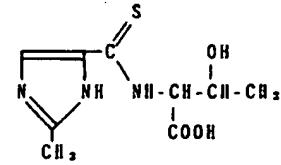
TLC(シリカ, メタノール, I₂発色) : R_f 0.40~0.50
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3300(27), 3170(42), 3110(38), 3040(32),
 2920(28), 2740(28), 2650(30), 2530(38),
 1706(29), 1580(42), 1545(13), 1495(20),
 1465(40), 1420(30), 1380(43), 1335(32),
 1296(30), 1278(30), 1225(37), 1168(61),
 1140(42), 1120(26), 1093(32), 1033(40),
 1005(34), 980(47), 900(32), 825(50),

730(38), 680(54), 670(49)

NMR(CD₃OD) : δ 7.62, s, 1H (2-メチルイミダゾール
 の 4 位); 7.00, d(1.5Hz), 1H と 6.80, d(1.5Hz),
 1H (4 と 5 位); 4.30, t(6Hz), 2H と
 4.07t(6Hz), 2H (エチレン); 2.34, s, 6H (メチル)

Mass: m/e 250 (M⁺ + 1), 249 (M⁺), 216 (M⁺ - SH),
 168, 167 (M⁺ - 2メチルイミダゾール),
 166, 134 (167 - SH), 125 (M⁺ - アミン残基),
 109, 108, 83, 54, 42, 41, 28, 27

4-(α-カルボキシ-β-ヒドロキシプロピル)-チオカルバモイル-2-メチルイミダゾール



m.p. 148~150 °C (メタノール)。

中性無色結晶。

水及びメタノールに可溶、アセトンに難溶。

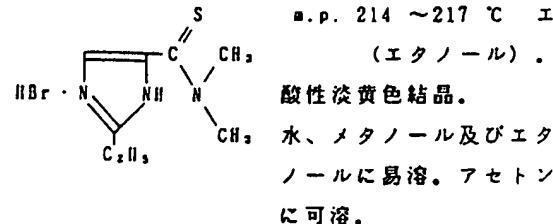
TLC(シリカ, メタノール, I₂発色) :

Rf 0.60~0.77

KBr
 ν (cm⁻¹) : 3460(8), 3385(11), 3325(4), 3240(6),
 3135(13), 2990(22), 2970(15), 2930(21),
 1640(10), 1603(1), 1571(9), 1550(7),
 1500(8), 1440(17), 1380(5), 1331(19),
 1280(36), 1241(43), 1216(44), 1200(41),
 1158(22), 1120(29), 1108(16), 1090(25),
 1076(22), 1051(13), 1021(33), 1011(35),
 1000(42), 950(50), 933(52), 894(23),
 854(32), 823(40), 778(25), 760(35),
 722(32), 710(30), 700(29), 670(22),
 655(22)

NMR(CD₃OD) : δ 7.65, s, 1H(5位); 5.10, d(3Hz), 1H
 (α-メチル); 4.5~4.4, m, 1H(β-
 メチル); 2.37, s, 3H(2位メチル); 1.
 20, d(7Hz), 3H(末端メチル)

4-ジメチル-チオカルバモイル-2-エチルイ
 ミダゾール・HBr塩

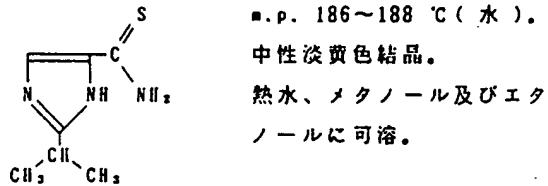
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : Rf 0.52~0.62

KBr
 ν (cm⁻¹) : 3060(27), 2920(17), 2820(13), 2755(17),
 2650(27), 1616(28), 1550(25), 1520(25),
 1450(45), 1390(36), 1380(40), 1340(46),
 1303(30), 1290(32), 1125(36), 1072(37),
 1060(45), 947(58), 862(36), 835(35),
 800(56), 675(64)

NMR(CD₃OD) : δ 7.71, d(2.5Hz), 1H(5位); 3.55, s,
 3Hと3.52, s, 3H(アミンのメチル);
 3.00, q(7.4Hz), 2H(α-メチレン);
 1.41, t(7.6Hz), 3H(末端メチル)

Mass:m/e 183(M⁺), 140(M⁺-SH), 139(M⁺-
 アミン残基), 95(2-エチルイミダゾー
 ル残基)

4-チオカルバモイル-2-イソプロピルイミダ
 ゾール

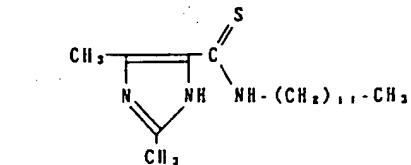


TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : Rf 0.72~0.80
 KBr
 ν (cm⁻¹) : 3270(19), 3150(13), 3090(15), 2970(23),
 1645(30), 1544(19), 1458(39), 1400(16),
 1352(21), 1331(17), 1293(37), 1230(39),
 1189(40), 1173(43), 1100(20), 1050(40),
 996(24), 976(55), 871(44), 863(32),
 847(22), 818(48), 765(49), 703(42),
 690(44), 672(52)

NMR(CD₃OD) : δ 7.74, s, 1H(5位); 3.04, 2個のq
 (7Hz), 1H(イソプロピルのメチル);
 1.31, d(7Hz), 6H(末端メチル)

Mass:m/e 169(M⁺), 136(M⁺-SH), 120, 110(イ
 ミダゾール), 94, 67, 60, 41

4(5)-n-ドデシル-チオカルバモイル-2
 5(4)-ジメチルイミダゾール



メタノール、エタノール、アセトン及びクロロホ
 ルムに可溶、水に不溶。

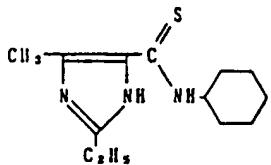
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : Rf 0.78~0.88
 KBr
 ν (cm⁻¹) : 3180(25), 3110(24), 2925(18), 2855(22),
 1588(34), 1532(30), 1463(40), 1392(37),
 1380(39), 1345(41), 1294(44), 1235(49),
 1181(50), 1160(49), 1064(45), 1030(43),
 940(44), 870(55), 758(56), 734(55),
 715(55)

NMR(CD₃OD) : δ 3.70, t(7Hz), 2H(α-メチレン);
 2.60, s, 3H(2位メチル); 2.30, s, 3H(4

位メチル): 1.70, 2個の t(7Hz), 2H(β -メチレン): 1.28, s, 18H(中間メチレン): 0.89, t(7Hz), 3H(末端メチル)

Mass:m/e 323(M⁺), 290(M⁺ -SH), 184(アミン残基), 169(ドデシル), 155, 140, 139(M⁺ -アミン残基), 122, 97, 83, 69, 57, 55, 43, 41

4 (5) -シクロヘキシル -チオカルバモイル -2 -エチル -5 (4) -メチルイミダゾール



m.p. 144~145 °C (メタノール) 。

中性淡黄色結晶。
メタノール及びエタノールに可溶、水に不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : Rf 0.80~0.90
KBr
ν_{cm⁻¹} : 3180(19), 3140(21), 2930(20), 2850(30), 1582(27), 1545(21), 1515(20), 1448(34), 1390(31), 1380(32), 1370(30), 1350(28), 1335(30), 1330(34), 1310(41), 1253(44), 1243(48), 1150(43), 1103(42), 1065(50),

m.p. 173~175 °C (メタノール) 。

中性淡黄色結晶。

メタノール及びエタノールに可溶、水に不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : Rf 0.80~0.90
KBr
ν_{cm⁻¹} : 3210(42), 3040(25), 2970(22), 1630(25), 1596(11), 1540(59), 1497(16), 1450(40), 1430(50), 1410(42), 1375(42), 1308(52), 1272(53), 1245(44), 1215(53), 1170(24), 1160(20), 1128(55), 1090(48), 1055(38), 1030(59), 948(41), 885(54), 870(53), 850(58), 742(19), 683(36)

NMR(CD₃OD): δ 7.18, t(7Hz), 2Hと7.01, d(8Hz), 2Hと6.74, t(7Hz), 1H(いずれもフェニル): 2.84, q(8Hz), 2H(α -メチレン); 2.61, s, 3H(4位メチル); 1.33, t(8Hz), 3H(末端メチル)

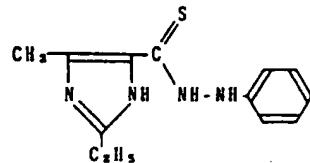
Mass:m/e 260(M⁺), 227(M⁺ -SH), 226, 184, 153(M⁺ -NH₂NC₂H₅), 125, 108(NH₂NC₂H₅), 81, 77, 69, 57 ~ 54, 51, 45 ~ 41, 39, 29, 28, 26

1016(47), 990(27), 936(42), 888(49), 881(48), 705(57), 662(57)

NMR(CD₃OD): δ 4.47, m, 1H(シクロヘキシルのメチル); 2.67, q, 2H(2位メチレン); 2.62, s, 3H(4位メチル); 2.04~2.07, d と 1.77, d と 1.68, d と 1.40, d, d, 10H(シクロヘキシルのメチレン); 1.27, t, 3H(2位末端メチル)

Mass:m/e 251(M⁺), 217(M⁺ -H₂S), 169(チオカルバモイル -2 -エチル -4 -メチルイミダゾール), 154, 153(M⁺ -アミン残基), 152, 136, 98(アミン残基), 81, 69, 55 ~ 26

4 (5) -フェニルアミノ -チオカルバモイル -2 -エチル -5 (4) -メチルイミダゾール



4 -イソプロピル -チオカルバモイル -2 -ウンデシルイミダゾール

m.p. 43~44 °C
(n-ヘキサン) 。

中性淡黄色結晶。
メタノール、エタノール、クロロホルム及びアセトンに可溶。水に不溶。

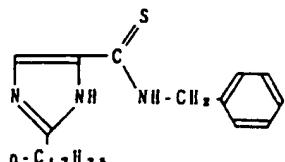
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : Rf 0.80~0.87
KBr
ν_{cm⁻¹} : 3160(29), 2930(28), 2860(30), 1567(40), 1536(40), 1511(43), 1462(45), 1390(40), 1338(47), 1170(49), 1120(54), 1100(49), 1031(47), 970(55), 905(56), 820(56), 765(60), 713(61), 680(56)

NMR(CDCl₃): δ 8.68, br, s, 1H(チオカルバモイルのNH); 7.66, s, 1H(5位); 4.82, q(7Hz), q(7Hz), d(13Hz), 1H(イソプロピルのメチル); 2.67, t(7Hz), 2H(長鎖の α -メチレン); 1.69, 2個の t(7Hz), 2H(β -メチレン); 1.34, d(7Hz), 6H(イソプロピ

ルの末端メチル): 1.26, s, 16H (中間メチレン): 0.88, t(7Hz), 3H (長鎖末端メチル)

Mass:m/e 323(m^+), 266, 183, 141, 125(m^- - ア
ミン残基), 107, 71, 57

4 - ベンジル - チオカルバモイル - 2 - ヘブタデ
シルイミダゾール



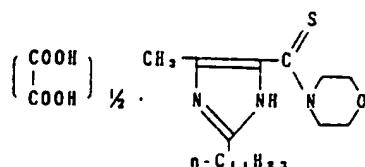
■p. 34~37°C. 中性黄褐色ワックス状固体。
メタノール、アセトン及びクロロホルムに易溶、
水に難溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : Rf 0.86~0.93
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 2920(18), 2850(23), 1560(44), 1545(42),
 1465(45), 1452(45), 1390(48), 1335(49),
 1160(56), 1100(54), 1065(57), 1020(57),
 960(63), 890(60), 710(61), 690(64)

NMR(CD₃OD): δ 7.79, s, 1H (5位); 7.40~7.20, m, 5H (フェニル); 4.99, s, 2H (ベンジルのメチレン); 2.86, t(7.5Hz), 2H (長鎖α-メチレン); 1.75, m, 2H (長鎖β-メチレン); 1.28, s, 28H (中間メチレン); 0.89, t(7Hz), 3H (末端メチル)

Mass:m/e 455(M⁺), 422(M⁺ - SII), 364(M⁺ - ベンジル), 91(ベンジル), 82(イミダゾール残基)

4 (5) - (β, β' - オキシジエチレン) - チ
オカルバモイル - 2 - ウンデシル - 5 (4) - メ
チルイミダゾール・蕪酸塩



■.p. 155~158 °C (メタノール).

酸性黃色結晶。

メタノール及びエタノールに易溶、熱アセトンに

可溶、水に難溶。

TLC(シリカ, アセトン, I_2 発色): R_f 0.75~0.85
 $\nu_{cm^{-1}}$: 3160(49), 3080(43), 2970(25), 2930(15),
2860(22), 1720(36), 1650(33), 1565(37),
1480(23), 1435(35), 1380(48), 1330(43),
1265(24), 1235(24), 1215(30), 1110(26),
1030(32), 865(45), 715(51), 698(45)

NMR(CD₃OD): δ 4.28, s と 3.76, s, 8H(アミンのメチレン); 2.88, t(7.6Hz), 2H(長鎖α-メチレン); 2.29, s, 3H(4位-メチル); 1.77, s, 2H(長鎖β-メチレン); 1.29, s, 16H(中間メチレン); 0.89, t(7.0Hz), 3H(末端メチル)

Mass:m/e 365(M^+), 332($M^+ - \text{SH}$), 280($M^+ - \text{アミン残基}$), 225($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$)

4-ループロピル-チオカルバモイル-2-フェニルイミダゾール

(以下余白)

m. p. 90~92 °C

(メタノール)

中性淡黄色結晶。
メタノール及びアセトニトリルに可溶

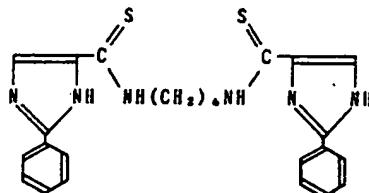
TLC(シリカ, アセトン, I_2 発色) : Rf 0.85~0.90
 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3335(45), 3170(35), 2965(41), 2940(45),
2880(48), 1567(38), 1540(37), 1508(35),
1483(47), 1473(48), 1452(41), 1406(45),
1402(45), 1350(50), 1316(56), 1277(62),
1145(64), 1112(45), 1070(52), 1048(54),
947(59), 916(53), 880(51), 768(46),
685(43), 666(40)

NMR(CD₃OD): δ 7.91~7.94, d, 2H と 7.38~7.49, m, 3H(フェニル); 7.86, s, 1H(5位); 3.76, t(7Hz), 2H(α-メチレン); 1.77, 6 重線, 2H(β-メチレン); 1.01, t, 3H(末端メチル)

Mass:m/e 245(M^+), 212($M^+ - SH$), 203, 188($M^+ -$ アミン残基), 170, 161, 144, 143, 116.

104, 97, 83, 81, 77, 69, 68, …… 26

N, N' - ピス (2-フェニルイミダゾリル-4-チオカルボニル) - ヘキサメチレンジアミン



m.p. 110~112 °C (メタノール)。

中性淡黄色結晶。

メタノール及びエタノールに可溶、アセトニトリル及び水に不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : R_f 0.80~0.85

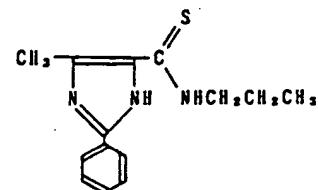
ν _{cm⁻¹} : 3330(46), 3220(47), 2930(46), 2855(51),
1564(46), 1534(44), 1500(50), 1482(49),
1451(48), 1400(49), 1340(45), 1250(63),
1178(65), 1125(56), 1100(59), 1024(56),
1012(55), 945(67), 910(66), 896(61),
805(66), 766(63), 676(48)

NMR(CD₃OD) : δ 7.91~7.95, m, 4H と 7.36~7.49, m

, 6H(2個のフェニル); 7.85, s, 2H(5位); 3.82, t(7Hz), 4H(α -メチレン); 1.79, s, 4H(β -メチレン); 1.51, m, 4H(γ -メチレン)

Mass: m/e 488(M⁺), 455(M⁺ -SH), 286, 285, 284, 228, 188, 187, 170, 145~141, 117~115, 104, 98~95, 83, 69, 67, 57~55

4-(5)-n-プロピル-チオカルバモイル-2-フェニル-5(4)-メチルイミダゾール



m.p. 165~167 °C (メタノール)。

弱酸性無色結晶。

メタノール、エタノール及びクロロホルムに可溶、水に不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : R_f 0.81~0.86
 ν _{cm⁻¹} : 3270(15), 3190(17), 2935(27), 2925(29),

2870(32), 1573(23), 1532(20), 1515(20),
1487(30), 1450(22), 1393(28), 1333(23),
1290(29), 1240(37), 1152(46), 1100(38),
1060(27), 1021(42), 960(28), 937(33),
908(53), 877(49), 762(25), 736(48),
680(16)

NMR(CDCl₃) : δ 9.86, br.s, 1H(イミダゾールのNH); 9.30, br.s, 1H(チオカルバモイルのNH); 7.90~7.30, m, 5H(フェニル); 3.90~3.70, m, 2H(α -メチレン); 2.80, s, 3H(イミダゾールのメチル); 1.76, q(7Hz), t(7Hz), 2H(β -メチレン); 1.02, t(7Hz), 3H(末端メチル)

Mass: m/e 259(M⁺), 226(M⁺ -SH), 202, 184, 104, 77

4-イソプロピル-チオカルバモイル-2-フェニルイミダゾール

(以下余白)

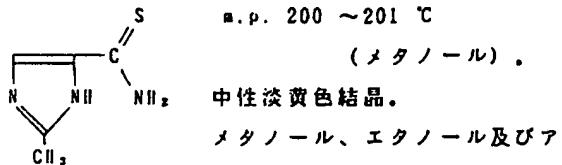
m.p. 131~133 °C
(四塩化炭素)。

中性無色結晶。
メタノール、エタノール、アセトン及びクロロホルムに可溶、水及びヘキサンに不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色) : R_f 0.79~0.87
 ν _{cm⁻¹} : 3155(20), 3060(18), 2980(19), 2930(23),
2515(52), 1568(15), 1538(14), 1473(26),
1453(18), 1391(16), 1355(27), 1336(25),
1322(37), 1293(52), 1260(50), 1163(36),
1116(24), 1080(52), 1040(16), 965(46),
950(43), 920(58), 905(41), 857(65),
818(35), 783(38), 715(37), 691(27),
670(37)

NMR(CDCl₃) : δ 8.86, br.s, 1H(チオカルバモイルのNH); 7.9~7.3, m, 6H(フェニル基と5位プロトン); 5.0~4.7, m, 1H(メチル); 1.36, d(7Hz), 6H(メチル)

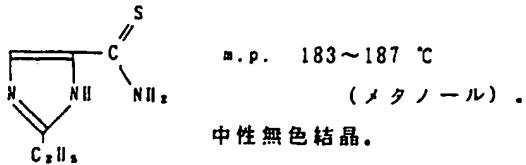
Mass: m/e 245(M⁺), 188, 170, 104, 58

4-チオカルバモイル-2-メチルイミダゾールTLC(シリカ, メタノール, I₂発色) :

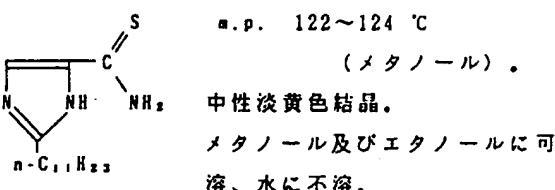
Rf 0.70 ~ 0.85
 ν_{KBr}
 cm^{-1} : 3405(4), 3240(4), 3130(2), 2780(35),
 1710(60), 1610(2), 1560(13), 1550(11),
 1440(36), 1394(13), 1370(16), 1338(21),
 1223(48), 1170(30), 1105(12), 1000(19),
 850(10), 750(59)

NMR(CD₃OD) : δ 7.70, s, 1H(5位); 2.37, s, 3H(メチル基)

Mass:m/e 143(M⁺+2), 142(M⁺+1), 141(M⁺),
 125(M⁺-NH₂), 109(M⁺-S), 108(M⁺-SH), 107, 82, 73, 42, 41

4-チオカルバモイル-2-エチルイミダゾール

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.65 ~ 0.75
 ν_{KBr}
 cm^{-1} : 3270(18), 3190(22), 3050(21), 2960(30),
 2860(34), 2800(40), 2730(48), 1635(39),
 1555(25), 1530(27), 1395(21), 1340(35),
 1290(27), 1175(46), 1160(48), 1090(25),
 1060(43), 990(38), 860(32), 850(30),
 780(50), 710(38), 680(38)

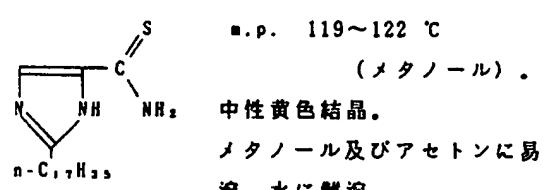
Mass:m/e 155(M⁺), 122(M⁺-SH), 964-チオカルバモイル-2-n-ウンデシルイミダゾール

メタノール及びエタノールに可溶、水に不溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.86 ~ 0.94

ν_{KBr}
 cm^{-1} : 3400(18), 3280(15), 3180(9), 3090(28),
 2910(3), 2840(11), 1605(1), 1540(24),
 1458(39), 1397(14), 1370(33), 1220(57),
 1175(45), 1096(20), 987(37), 857(22),
 840(52), 750(51), 740(50), 708(57),
 673(51)

Mass:m/e 281(M⁺), 210, 196, 154, 141, 121(M⁺-NH₂), 107, 41

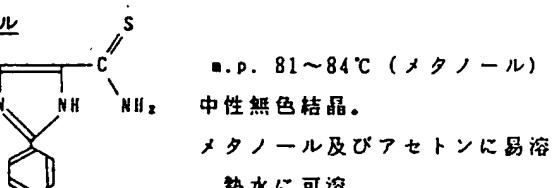
4-チオカルバモイル-2-n-ヘプタデシルイミダゾール

メタノール及びアセトンに易溶、水に難溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.82 ~ 0.93
 ν_{KBr}
 cm^{-1} : 3400(29), 3290(27), 3180(19), 2910(2),
 2845(6), 1610(11), 1540(36), 1460(38),
 1400(30), 1370(45), 1175(56), 1100(40),
 985(52), 860(38), 750(63), 710(58),

670(66)

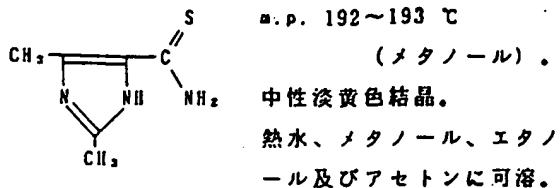
Mass:m/e 365(M⁺), 331(M⁺-H₂S), 176, 162, 154, 141, 120, 107

4-チオカルバモイル-2-フェニルイミダゾール

メタノール及びアセトンに易溶、热水に可溶。

TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.70 ~ 0.85
 ν_{KBr}
 cm^{-1} : 3370(15), 3240(25), 3160(18), 3130(15),
 2930(33), 2780(46), 1605(18), 1525(35),
 1475(33), 1440(39), 1390(40), 1350(32),
 1245(51), 1185(42), 1105(35), 995(49),
 940(58), 900(59), 850(26), 790(48),
 765(50), 672(24)

Mass:m/e 203(M⁺), 170(M⁺-SH), 144, 116, 1044(5)-チオカルバモイル-2,5(4)-ジメチルイミダゾール



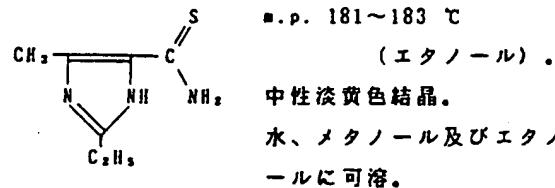
TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.75~0.85
 ν_{KBr} : 3420(4), 3140(6), 2970(17), 2820(31),
 cm^{-1} 1660(45), 1605(8), 1580(34), 1545(18),
 1470(49), 1405(16), 1360(14), 1330(26),
 1170(43), 1140(46), 1030(32), 995(53),
 885(18), 730(32)

NMR(CD₃OD): δ 2.62, s, 3H(4位メチル基); 2.31,
 s, 3H(2位メチル基)

Mass:m/e 157(M⁺+2), 156(M⁺+1), 155(M⁺),
 138(M⁺-NH₂), 122(M⁺-SH), 121, 120,
 97~94, 81, 55, 54, 42, 34

4(5)-チオカルバモイル-2-エチル-5(4)-メチルイミダゾール

(以下余白)

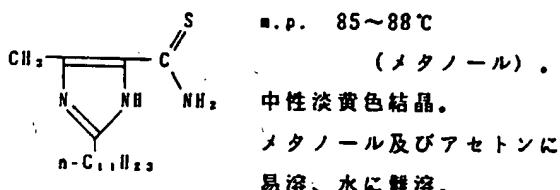


TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.79~0.89
 ν_{KBr} : 3300(18), 3180(17), 3140(17), 2970(28),
 cm^{-1} 2930(40), 1628(30), 1580(41), 1550(14),
 1450(43), 1405(18), 1385(25), 1370(25),
 1327(42), 1300(37), 1250(59), 1175(56),
 1160(52), 1140(57), 1066(54), 1056(57),
 1021(54), 953(57), 900(37), 880(38),
 740(57), 685(43)

Mass:m/e 169(M⁺), 152(M⁺-NH₂), 136(M⁺-SH), 122, 108, 56, 42, 28

4(5)-チオカルバモイル-2-n-ウンデシル-5(4)-メチルイミダゾール

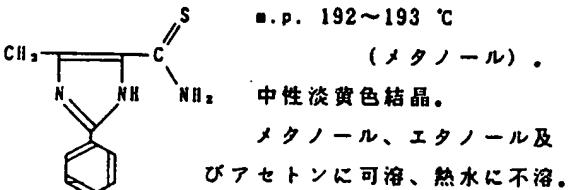
(以下余白)



TLC(シリカ, アセトン, I₂発色): Rf 0.80~0.90
 ν_{KBr} : 3400(46), 3260(32), 3170(32), 3100(33),
 cm^{-1} 2950(25), 2915(8), 2845(20), 1640(22),
 1595(28), 1540(33), 1460(41), 1405(35),
 1370(40), 1175(58), 1020(56), 880(48),
 710(58)

Mass:m/e 295(M⁺), 279(M⁺-NH₂), 262(M⁺-SH), 168, 155, 139, 121

4(5)-チオカルバモイル-2-フェニル-5(4)-メチルイミダゾール



TLC(シリカ, メタノール, I₂発色):

ν_{KBr} : 3290(24), 3170(16), 3110(13), 1580(32),
 cm^{-1} 1533(29), 1490(19), 1450(30), 1395(24),
 1370(28), 1325(24), 1280(48), 1265(43),
 1170(48), 1020(56), 960(33), 893(33),
 873(30), 770(36), 735(53), 710(38),
 685(17)

NMR(CD₃OD): δ 7.92, d-d, 2H および 7.47~7.38,
 t-t, 3H(フェニル基); 2.77, s, 3H(メチル基)

Mass:m/e 219(M⁺+2), 218(M⁺+1), 217(M⁺),
 202, 200(M⁺-NH₂), 184(M⁺-SH), 183,
 159, 104, 55, 44

実施例 1~73

表1~6に示す所定のイミダゾールジチオカルボン酸0.05モルと各種アミン化合物を各反応条件で加热反応させ、同表に示した各後処理方法を行った結果、各4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物の収率は表1~6に示したとおりであ

った。

実施例74~82

表7に示す所定のイミダゾールジチオカルボン酸1モル、所定量のNH₄OH及び所定の溶剤をSUS製加圧釜に密閉し、各反応条件で加熱反応させ、同表に示した各後処理方法を行ったところ、それぞれの4(5)-チオカルバモイル-イミダゾール化合物の収率は表7に示すとおりであった。

なお各後処理方法は次に示す方法で行った。即ち、加熱反応させた生成物を減圧濃縮してNH₄SHを留去し、次いで残留物を所定の溶剤に溶かしたのち所定の酸を添加して酸性溶液とし、活性炭を加え濾過をする。得られた濾液を所定のアルカリを用いて中和し、析出する結晶を濾取したのち所定の溶剤を用いて再結晶させ精製した目的物を得た。

また酸性溶液とした際に目的物の塩が析出する場合には、中和せずにその塩を濾取したのち再結晶させて精製し、次いでアルカリを用いて目的物の遊離塩基を得た。

アルカリを用いて中和した際に結晶を析出しない場合には、中和した溶液を乾固し、乾固物を所定の溶剤により抽出し再結晶して精製した目的物を得た。

(以下余白)

表1

No.	ジチオカルボン酸の種類	アミン種類	アミン量(モル)	溶剤(ml)	B ₂ S糊凝剤(g)	反応温度(°C)	反応時間(hr)	後処理方法	収率(モル)(モル%)
1	イミダゾール	メチルアミン塩酸塩	0.055	水 20	NaOH 2	通常	4	反応液濃縮 濾液乾固 乾固物水再結	0.029 58
2	~	エチルアミン 70% eq	0.07	~ 40	~ 4	50~80	6	反応液CO ₂ 中和 乾固 メタノール抽出 抽出液より残留塩濾取 中和 析出結晶水再結	0.022 44
3	~	n-ブロピルアミン	0.055	~ 30	~ 2	~	3	油層分離 残留塩濾取 中和 析出結晶トルエン再結	0.025 50
4	~	イソブロピルアミン	0.05	~ 30	~	40~通常	2	油層分離 残留塩濾取 K ₂ CO ₃ 中和 析出結晶水再結	0.021 41
5	~	n-ブチルアミン	0.055	~ 20	~	~	2	反応液CO ₂ 中和 結晶濾取 HCl 塩エタノール再結 NaOH中和 析出結晶水再結	0.032 64
6	~	イソブチルアミン	~	~	~	112	3	反応液CO ₂ 中和 結晶濾取 アセトン抽出 抽出物水再結	0.030 60
7	~	n-ドデシルアミン	0.05	~ 30	~	~	~	析出結晶濾取 メタノール再結	0.029 57
8	~	n-ステアリルアミン	0.052	水 200 n-BuOH 40	なし	~	4	~	0.040 80
9	~	ジメチルアミン 40% eq	0.055	水 10	~	~	2	反応液濃縮 濾液乾固 乾固物エタノール再結	0.035 71
10	~	ジエチルアミン塩酸塩	~	~ 20	NaOH 4	~	3	反応液CO ₂ 中和 結晶濾取 アセトン再結	0.015 31
11	~	エチレンジアミン	0.025	~ 30	Na ₂ CO ₃ 5	~	4	析出結晶濾取 シリカカラムクロマト(アセトン) 濾出物水再結	0.0053 21
12	~	1,6-ヘキサメチレンジアミン	0.05	~ 40	NaOH 2	~	3	反応液乾固 塩結晶濾取 中和 乾固 メタノール抽出 乾固 メタノール再結	0.0158 63
13	~	ベンジルアミン	0.055	~ 20	~	~	2	反応液CO ₂ 中和 結晶濾取 メタノール再結	0.032 65

表2

No	ジオカルボン酸の種類	アミン種類	アミン量(モル)	溶剤(ml)	BzS脱脂剤(g)	反応温度(℃)	反応時間(hr)	後処理方法	収率(モル)(モル%)
14	イミダゾール	ベンジルアミン	0.055	DMSO	40	なし	100	2 反応液乾固、硫酸塩水再結、中和、析出結晶 通取	0.031 62
15	・	シクロヘキシルアミン	・	水	20	NaOH	2	還流 析出結晶通取、メタノール再結	0.037 74
16	・	ビペリジン	・	・	500	なし	・	2 析出結晶通取、水再結	0.0195 39
17	・	ビペラジン・6aq	0.05	・	40	NaOH	2	・ 3 反応液乾固、メタノール抽出、抽出物を硫酸 塩となし水再結、中和	0.0141 56
18	・	モルホリン	0.055	・	20	・	・	・ 反応液CO ₂ 中和、結晶通取、エタノール再結	0.030 61
19	・	フェニルヒドラジン	0.05	・	40	・	・	・ 反応液乾固、メタノール抽出、抽出物を硫酸 塩となし、中和、乾固、メタノール抽出、メ タノール、アセトン再結	0.029 58
20	・	グリシン	・	・	20	・	・	4 反応液乾燥、水に溶かし、通過、通過物を塩 酸塩となし水で再結	0.016 32
21	・	ヒスタミン塩酸塩	0.053	・	20	・	6.6	・ 2 反応液CO ₂ 中和、結晶通取、水再結	0.024 45
22	4-メチルイミダゾール	炭酸アンモニウム	0.05	・	30	なし	・	3 析出結晶通取、活性炭処理、水再結	0.025 51
23	・	メチルアミン塩酸塩	0.055	・	30	NaOH	4	・ 2 反応液CO ₂ 中和、結晶通取、水再結、アセト ン再結	0.032 64
24	・	エチルアミン 70% aq	0.05	・	40	・	2	60~70 還流 8 反応液濃縮、結晶通取、メタノール再結	0.029 58
25	・	n-ブロピルアミン	0.055	・	30	・	・	60 還流 2 2 析出結晶通取、水再結	0.023 46
26	・	イソブロピルアミン	・	・	・	・	・	・ ・ ・ 0.016 32	

表3

No	ジオカルボン酸の種類	アミン種類	アミン量(モル)	溶剤(ml)	BzS脱脂剤(g)	反応温度(℃)	反応時間(hr)	後処理方法	収率(モル)(モル%)
27	4-メチルイミダゾール	n-ブチルアミン	0.055	水	20	NaOH	4	還流 2 反応液CO ₂ 中和、結晶通取、アセトン再結	0.026 52
28	・	イソブチルアミン	・	・	・	・	・	・ 3 0.023 46	
29	・	n-ドデシルアミン	・	・	40	・	2	・ ・ 析出結晶通取、硫酸塩、メタノール再結、 K ₂ CO ₃ 中和、アセトン再結	0.0265 53
30	・	n-ステアリルアミン	0.05	メタノール	80	・	・	7 反応液濃縮、結晶通取、メタノール再結	0.036 72
31	・	ジエチルアミン 40% aq	0.055	水	20	・	・	・ 2 反応液CO ₂ 中和、結晶通取、水再結	0.039 78
32	・	ジメチルアミン塩酸 塩	・	・	・	・	4	6 反応液をリン酸で酸性化、通過、過濾物をNaOH 中和、通過、過濾物を硫酸塩、水再結	0.004 8
33	・	1,2-ブロビレンジアミン	0.05	・	40	・	・	・ ・ 反応液中和、濃縮、メタノール抽出、抽出物 を硫酸塩、中和	0.0037 15
34	・	1,6-ヘキサメチレンジアミン	・	・	・	2	・	4 反応液濃縮、結晶通取、メタノール再結	0.041 86
35	・	アニリン	・	・	30	・	・	・ ・ 油層分離、アセトンに溶かし活性炭処理、過 濾液乾燥、アセトニトリル再結、メタノール再 結	0.024 48
36	・	ベンジルアミン	0.055	・	・	・	・	・ ・ 析出結晶通取、アセトン再結	0.035 70
37	・	シクロヘキシルアミン	0.05	・	40	・	4	・ 6 析出結晶通取、メタノール再結	0.036 72
38	・	ビペリジン	0.055	・	30	・	2	・ 2 析出結晶通取、水再結	0.031 62
39	・	ビペラジン	0.05	・	40	・	・	6 反応液濃縮、結晶通取、メタノール再結	0.010 41

表4

No	ジオカルボン酸の種類	アミン種類	アミン量(モル)	溶剤(ml)	H ₂ S捕捉剤(g)	反応温度(°C)	反応時間(hr)	後処理方法	收率(モル)(モル%)
40	4-メチルイミダゾール	モルホリン	0.055	水	30	NaOH	2	還流	3
41	"	フェニルヒドラジン	0.05	"	40	"	4	"	5
42	"	アリルアミン	0.053	"	"	"	"	60~70	8
43	"	1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール	0.05	"	"	"	"	還流	4
44	"	ヒスタミン塩酸塩	0.055	"	20	"	"	"	"
45	"	グリシン	"	"	"	"	2	"	2
46	"	α -dL-アラニン	0.05	"	25	"	4	"	5
47	"	dL-バリン	"	"	30	"	2	"	4
48	"	dL-メチオニン	"	"	"	"	4	"	"
49	"	dL-イソロイシン	"	"	"	"	"	"	5
50	"	dL-フェニルアラニン	"	"	20	"	"	"	3
51	"	dL-チロシン	"	"	30	"	"	"	6

表5

No	ジオカルボン酸の種類	アミン種類	アミン量(モル)	溶剤(ml)	H ₂ S捕捉剤(g)	反応温度(°C)	反応時間(hr)	後処理方法	收率(モル)(モル%)
52	4-メチルイミダゾール	dL-トリプトファン	0.05	水	40	NaOH	4	還流	6
53	"	L-リジン塩酸塩	"	"	30	"	"	"	4
54	"	L-ヒスチジン	"	"	25	"	2	"	"
55	2-メチルイミダゾール	イソプロピルアミン	"	"	30	Ba(OH) ₂	8	50	3
56	"	n-ブチルアミン	"	"	"	CaCO ₃	3	還流	2
57	"	イソブチルアミン	"	"	"	Fe ₂ O ₃	6	"	4
58	2-メチルイミダゾール・Zn塩	ベンジルアミン	"	"	"	なし	"	"	2
59	2-メチルイミダゾール	"	"	"	40	Zn(OH) ₂	15	"	"
60	"	ビペリジン	"	"	20	なし	"	"	"
61	"	1,6-ヘキサンジアミン	0.026	"	40	NaOH	2	"	6
62	"	dL-スレオニン	0.05	"	30	"	"	"	4

表6

No	ジオカルボン酸の種類	アミン種類	アミン量(モル)	溶剤(ml)	H ₂ S脱脂剤(a)	反応温度(°C)	反応時間(hr)	後処理方法	収率(モル)(モル%)	
63	2-エチルイミダゾール	ジメチルアミン40%eq	0.05	水 30	NaOH 2	還流	3	反応液CO ₂ 中和、活性炭處理、乾固、メタノール抽出、HBr塩漬取、エタノール再結	0.022 44	
64	2-イソブロピルイミダゾール	アンモニア水(28%)	30ml	—	なし	80	8	反応液乾固、水再結	0.022 44	
65	2-ウンデシルイミダゾール	イソブロピルアミン	0.055	水 20	NaOH 2	還流	4	抽層分離、硫酸塩、アセトン再結	0.025 50	
66	2-ヘプタデシルイミダゾール	ベンジルアミン	0.05	水 50 4	—	—	3	反応液CO ₂ 中和、乾固、アセトン抽出、硫酸塩漬取、アセトン再結、メタノール再結	0.038 76	
67	2, 4(5)-ジメチルイミダゾール	n-ドデシルアミン	—	水 25	—	—	7	抽層分離、硫酸塩漬取、メタノール再結、K ₂ CO ₃ 中和過濾、塩析物アセトニトリル再結	0.023 46	
68	2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール	シクロヘキシルアミン	—	水 40	—	4	—	6	折出結晶過濾、メタノール再結	0.027 54
69	2-ウンデシル-4(5)-メチルイミダゾール	モルホリン	0.055	水 40 4	—	2	—	3	反応液CO ₂ 中和、乾固、アセトン抽出、硫酸塩漬取、アセトン再結	0.027 54
70	2-フェニルイミダゾール	イソブロピルアミン	0.05	水 20	Ni(OH) ₂ 4	—	—	—	折出物メタノール浴液過濾、過濾液乾固、NaOH水溶液、過濾、CO ₂ 中和、結晶過濾、メタノール再結、硫酸塩漬取、メタノール再結	0.0149 30
71	—	n-ブロピルアミン	0.053	水 30	NaOH 6	60~70	6	折出結晶過濾、メタノール再結	0.033 66	
72	—	1,6-ヘキサメチレンジアミン	0.026	水 40	NaOH 2	還流	—	—	0.0168 67	
73	2-フェニル-4(5)-メチルイミダゾール	n-ブロピルアミン	0.053	水 30	—	—	50 100	1.5 0.5	折出結晶過濾、水洗、メタノール再結	0.0286 57

表7

No	ジオカルボン酸の種類	NH ₄ OH(25%) (モル)	溶剤(ml)	反応温度(°C)	反応時間(hr)	後処理方法					収率(モル)(モル%)
						溶剤	酸	アルカリ	再結溶剤		
74	2-メチルイミダゾール	3. 3	水 1500	120	3. 0	水	H ₃ PO ₄	Na ₂ CO ₃	水	—	0.695 69.5
75	2-エチルイミダゾール	3. 0	水 1200	—	2. 0	—	HCl	K ₂ CO ₃	—	—	0.660 66.0
76	2-ウンデシルイミダゾール	3. 5	水 900 500 500	115	3. 0	水	—	Na ₂ CO ₃	水	中和溶液を乾固、乾固物を抽出	0.925 92.5
77	2-ヘプタデシルイミダゾール	3. 0	水 500 700	120	—	—	—	—	—	酸性下時に折出する塩を過取	0.625 62.5
78	2-メチル-4(5)-メチルイミダゾール	3. 5	水 1300	115	2. 0	水	H ₃ PO ₄	—	水	—	0.650 83.8 *
79	2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール	3. 5	水 1300	—	—	—	—	—	—	—	0.640 79.0 *
80	2-ウンデシル-4(5)-メチルイミダゾール	3. 0	水 800 200	120	—	水	HCl	—	水	酸性下時に折出する塩を過取	0.600 60.0
81	2-フェニルイミダゾール	2. 0	水 1000 100	—	—	—	—	—	—	酸性下時に折出する塩を過取	0.640 64.0
82	2-フェニル-4(5)-メチルイミダゾール	3. 5	水 900 500	115	—	—	H ₃ PO ₄	—	—	—	0.645 64.5

※: 未反応物を回収して得られた補正収率